

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET ÉTUDE D'UN NOUVEAU COUPLE REDOX
THIOLATE/DISULFURE DÉRIVÉ DU 4-CYANOBENZÈNETHIOL POUR UNE
APPLICATION EN PILE SOLAIRE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
NATHALIE CHAMBERLAND

AVRIL 2010

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*Si vous croyez que l'instruction est coûteuse,
essayez pour voir le prix de l'ignorance.*

Derek Bok

REMERCIEMENTS

Il y a plus de quatre ans, une grande décision a été prise, celle de retourner à l'université pour terminer un Baccalauréat commencé il y avait 10 ans et interrompu pour fonder ma famille. J'étais loin de me douter que ce retour aux études me mènerait à compléter un diplôme de deuxième cycle.

Je remercie d'abord deux personnes essentielles, sans quoi ce travail n'aurait pu être accompli, mes deux directeurs : M. Benoît Marsan et M. Livain Breau. Merci de tout cœur pour votre expertise, votre disponibilité à répondre aux questions et à partager les idées scientifiques, et d'avoir fait le nécessaire pour la réussite du projet. Merci de m'avoir laissée travailler en toute liberté et avec confiance. Vous m'avez toujours accueillie avec le sourire, une bonne humeur contagieuse et avec respect. Vos qualités personnelles et professionnelles, en plus de votre simplicité et modestie, font de vous des directeurs avec qui j'ai eu un réel plaisir à travailler. M. Breau, votre apport en synthèse organique fut crucial pour acheminer ce projet, merci. M. Marsan, merci d'avoir eu confiance en mes capacités et de m'avoir initiée dans un projet qui me convenait parfaitement en ralliant la chimie organique et l'électrochimie. Votre expertise en électrochimie n'est plus à prouver.

Je remercie également M. Daniel Chapdelaine de l'UQAM et M. Mario Leclerc de l'Université Laval pour le temps accordé à l'évaluation de mon mémoire. Un merci spécial à M. Chapdelaine pour m'avoir encouragée en reconnaissant mon potentiel pour la recherche. Tu as fait partie des quelques professeurs qui m'ont grandement motivée dans ce retour aux études.

J'aimerais remercier les collègues de laboratoire qui ont agrémenté ces années de maîtrise : Claude, Sana, Alina, pour le partage de ton expertise sur le CoS, Ciprian, pour les discussions techniques, Amer, Alexandre, sans oublier, Hayet. Merci aux stagiaires qui sont passés au laboratoire : Sahar, Martine, Jérémy, Fatima et tout spécialement Caroline, mon amie, qui a travaillé sur mon projet. Je te remercie aussi Caroline de m'avoir fait connaître Sharon, maintenant devenue une amie, et d'avoir participé à nos discussions. Bonne chance à toi Sharon, une belle carrière t'attend! Je n'oublie pas les gens qui m'ont accueillie en premier dans ce laboratoire lors de mon projet de fin d'études : Mathieu H., Debby, Simon-Claude, Jean-François, Fabrice, Régis, Mathieu De K. et surtout Grégory qui a supervisé mon projet et m'a initiée à la recherche dans les deux domaines. Que de fous rires dans ce labo!!!

Merci à Mme Francine Bélanger et M. Michel Simard de l'Université de Montréal pour les analyses radiocristallographiques et vos explications. Merci à Mimoun pour la formation et ses déplacements au laboratoire concernant le simulateur solaire. Je remercie également M. Alexandre Arnold et Mme Hoa Lethan pour l'utilisation du RMN 600 MHz.

Je tiens à remercier grandement mon conjoint, Mike, pour ton support et surtout tes encouragements répétés quelques soient mes projets. La fierté que tu me témoignes me nourrit ainsi que l'énorme générosité dont tu fais part dans cette famille. J'ai été choyée que tu m'aies permis de saisir cette opportunité de retourner aux études et je t'en suis vraiment reconnaissante. Je pense également à mes enfants, mes plus précieux trésors, Frédérick et Gabrielle, qui ont fait preuve de beaucoup de patience et de compréhension lorsque maman étudiait. Je dois à cette cellule familiale une grande partie de mon succès et reconnaît que vous avez été mon énergie, mon oxygène durant toutes ces années. Sans vous, je ne crois pas que

j'aurais atteint les mêmes résultats. Merci et continuons à s'épauler encore longtemps.

Je pense à mes amies, ma sœur et mes parents qui se rendent toujours disponibles, et sur qui je peux compter. Chaque moment passé avec vous est empreint de bonheur. C'est une grande richesse que d'être si bien entourée. Une célèbre expression d'une collègue de laboratoire vous est dédiée : « *Tout passe et repasse comme le vent dans l'espace, mais les traces du cœur, elles, jamais ne s'effacent* ».

TABLE DES MATIÈRES

LISTES DES FIGURES	x
LISTES DES TABLEAUX	xvii
LISTES DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xix
LISTES DES SYMBOLES	xxi
RESUME	xxvi
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Portrait des sources d'énergies actuelles.....	1
1.2 Les piles solaires	4
1.2.1 Les piles au silicium	5
1.2.2 Les piles à jonction solide-solide en couche mince.....	7
1.2.3 Les piles à base de polymère	8
1.2.4 La pile sensibilisée par un colorant	8
1.2.5 Les cellules photovoltaïques électrochimiques	10
1.3 Les milieux électrolytiques	14
1.3.1 Les électrolytes liquides	14
1.3.2 Les électrolytes polymères	17
1.3.3 Les électrolytes gels	20
1.3.4 Les couples redox	22
1.4 Hypothèses de travail.....	28
1.5 Les objectifs du travail.....	29
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES	32
2.1 Généralités	32
2.2 Matériel	35
2.3 Protocoles de synthèse et description des produits	37

2.3.1	<i>N,N</i> -diméthylthiocarbamate de <i>O</i> -4-cyanophényle <u>1</u>	37
2.3.2	<i>N,N</i> -diméthylthiocarbamate de <i>S</i> -4-cyanophényle <u>2</u>	38
2.3.3	4-cyanobenzénethiol <u>3</u>	40
2.3.4	4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u>	42
2.3.5	Benzénethiolate de potassium <u>5</u>	43
2.3.6	4-nitrobenzénethiolate de potassium <u>6</u>	44
2.3.7	4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	46
2.3.8	Forme disulfure du 4-cyanophényle <u>8</u>	47
2.4	Préparation des solvants.....	49
2.4.1	Bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI ⁺ Br ⁻) <u>9</u>	49
2.4.2	<i>Bis</i> (trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) <u>10</u>	51
2.4.3	<i>N,N</i> -Diméthylformamide et diméthylsulfoxyde (60/40 v/v).....	53
2.5	Préparation des milieux électrolytiques.....	53
2.5.1	Les solutions électrolytiques.....	53
2.5.2	Les gels électrolytiques.....	57
2.6	Mesures électrochimiques.....	59
2.6.1	Voltampérométrie cyclique.....	59
2.6.1.1	Montage électrochimique pour les électrolytes liquides.....	68
2.6.1.2	Montage électrochimique pour les électrolytes gels.....	71
2.6.1.3	Référenciation du fil d'argent (pseudo-référence) avec le ferrocène.....	73
2.6.2	Chronoampérométrie à simple saut de potentiel.....	76
2.7	Mesure des propriétés électriques et rhéologiques.....	78
2.7.1	Mesure de la conductivité ionique.....	78
2.7.1.1	Mesure de la résistance de la solution.....	78
2.7.1.2	Mesure de la conductivité ionique et montage pour les électrolytes liquides.....	83
2.7.1.3	Mesure de la conductivité ionique et montage pour les électrolytes gels.....	84
2.7.2	Mesure de la viscosité.....	86
2.8	Mesures d'absorbance UV-visible des électrolytes liquides.....	87

CHAPITRE III

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS CHIMIQUES 89

- 3.1 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzénethiol 3..... 89
- 3.2 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzénethiolate de potassium 4..... 96
- 3.3 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium 7..... 98
- 3.4 Synthèse et caractérisation du benzénethiolate de potassium 5 et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium 6..... 101
- 3.5 Synthèse et caractérisation de la forme disulfure du 4-cyanophényle 8.... 103
- 3.6 Synthèse et caractérisation du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI^+Br^-) 9..... 104
- 3.7 Synthèse et caractérisation du *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) 10..... 105

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS ELECTRIQUES, RHEOLOGIQUES ET OPTIQUES 106

- 4.1 Étude des électrolytes liquides..... 106
 - 4.1.1 Mesures de la viscosité..... 107
 - 4.1.2 Mesures de la conductivité ionique 112
 - 4.1.3 Détermination des paramètres de conduction ionique..... 121
 - 4.1.4 Mesures des coefficients de diffusion 127
- 4.2 Étude des gels électrolytiques 129
 - 4.2.1 Mesures de la conductivité ionique 129
 - 4.2.2 Mesures des coefficients de diffusion 132
- 4.3 Analyse par spectroscopie UV-visible..... 133

CHAPITRE V

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES PAR

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE 141

- 5.1 Étude des électrolytes liquides..... 141
 - 5.1.1 Étude de chaque forme réduite 4 et 7, et de la forme oxydée 8 141
 - 5.1.2 Optimisation du rapport molaire Red :Ox dans les deux milieux électrolytiques..... 149

5.1.3	Optimisation de la concentration totale pour les rapports Red :Ox optimaux dans les deux milieux électrolytiques.....	155
5.1.4	Étude de l'importance du groupement électroattracteur en position <i>para</i>	161
5.2	Étude des électrolytes gels.....	164
5.3	Comparaison de la catalyse entre l'électrode de platine et celle de carbone vitreux.....	170
CHAPITRE VI		
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....		177
6.1	Conclusions.....	177
6.2	Perspectives.....	181
BIBLIOGRAPHIE		184

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Énergie consommée annuellement par type de ressource depuis 1850. ¹	2
1.2 Pourcentage de chacune des sources d'énergie servant à la production d'électricité en Ontario pour l'année 2007. ⁵	4
1.3 Part de marché des plus importants matériaux semi-conducteurs utilisés dans la conception de piles solaires commerciales. ¹²	6
1.4 a) Pile solaire (module de 6 unités) sensibilisée par un colorant ¹⁸ et b) schéma de fonctionnement de ce type de pile.	9
1.5 Schéma explicatif du fonctionnement d'une CPE générale de configuration semi-conducteur de type $n \parallel$ milieu électrolytique avec espèces redox \parallel cathode. Les symboles sont décrits dans le texte.	11
1.6 Représentation des ions lithium solvatés par le POE. ³¹	18
1.7 Structure moléculaire du 5-mercaptop-1-méthyltétrazolate (T^-) et sa forme disulfure (T_2).	19
1.8 Représentation simplifiée du POE dans lequel est incorporé le CsT en démontrant par ce modèle la voie d'emprunt des anions pouvant se déplacer librement dans le polymère.	19
1.9 Structure moléculaire : a) du 5-trifluorométhyl-2-mercaptop-1,3,4-thiadiazolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercaptop-1,3,4-thiadiazole, et b) du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyrindinethiolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyrindinethiol. ²⁵	22
1.10 Structure moléculaire : a) de la tétraméthylthiourée et du disulfure (dithiobis(tétraméthylformamidinium) bis TFSI), et b) de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et son disulfure. ^{40, 23}	23

1.11	Structure moléculaire : a) du hexaméthylphosphorothiono triamide et du disulfure (dithiobis (hexaméthylphosphorotriamidium) bis TFSI), et b) de la triphénylphosphine et du sel 1,1,1-trifluoro- <i>N</i> [(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de triphénylphosphonium. ^{41, 43}	24
1.12	Structures moléculaires des entités du benzénethiol possédant des fonctions H, CF ₃ et NO ₂ en position <i>para</i> .	27
1.13	Photographie d'une solution de concentration 20 mM du 4-nitrobenzénethiolate de potassium dissous dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.	28
1.14	Structure moléculaire du nouveau couple redox étudié.	30
2.1	Variation du potentiel en fonction du temps lors d'un balayage caractéristique de la voltampérométrie cyclique; un seul cycle est représenté. ⁵³	61
2.2	Voltampérogramme cyclique typique d'espèces électroactives. ⁵⁵	62
2.3	Voltampérogrammes cycliques typiques pour un système réversible et un système quasi-réversible. ⁵⁵ La littérature ne mentionne pas les systèmes électrochimiques étudiés.	66
2.4	Exemple de voltampérogramme cyclique pour un système irréversible. ⁵³	67
2.5	Montage utilisé pour les mesures électrochimiques des électrolytes liquides : T est l'électrode de travail (Pt ou GC); R est l'électrode de référence (pseudo-référence) (Ag); A est l'électrode auxiliaire (Pt). GC désigne l'électrode de carbone vitreux.	69
2.6	a) Montage utilisé pour les mesures électrochimiques des électrolytes gels: T est l'électrode de travail (Pt); R est l'électrode de référence (pseudo-référence) (Ag); A est l'électrode auxiliaire (Pt); b) vue éclatée de la cellule; c) schéma de la cellule assemblée.	72
2.7	Voltampérogramme cyclique d'une solution de ferrocène à une électrode de platine à une vitesse de balayage de 50 mV/s: a) 25 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et b) 15 mM dans EMITFSI.	74

2.8	Chronoampérométrie à simple saut de potentiel : a) représentation du saut de potentiel appliqué, et b) de la réponse du courant en fonction du temps suite à l'application de ce saut de potentiel. ⁵⁶	76
2.9	Représentation montrant a) la relation entre la tension et le courant sinusoïdal à une fréquence angulaire ω , et b) la relation vectorielle entre le courant et la tension. ⁵⁹	79
2.10	Exemple de diagramme de Nyquist. ⁵⁹	81
2.11	Circuit électrique équivalent de Randles d'une cellule électrochimique. ⁵⁹	82
2.12	Diagramme de Nyquist d'une interface électrode/électrolyte représentée par le circuit électrique équivalent de Randles. ⁵⁹	82
2.13	Microcellule de conductivité utilisée pour les électrolytes liquides.	84
2.14	Montage utilisé pour mesurer la résistance des électrolytes gels.	85
2.15	a) Viscosimètre utilisé pour mesurer la viscosité des électrolytes liquides et b) chambre électromagnétique du viscosimètre avec piston.....	87
3.1	Schéma de synthèse global des espèces 4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u> , 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u> et de la forme disulfure du 4-cyanophényle <u>8</u> dérivées du précurseur 4-cyanobenzénethiol <u>3</u>	90
3.2	Mécanisme de formation du 4-cyanobenzénethiol <u>3</u>	91
3.3	Spectres RMN ^1H : a) du 4-cyanobenzénethiol <u>3</u> dans CDCl_3 , b) du 4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u> dans DMSO-d_6 et c) du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u> dans DMSO-d_6	93
3.4	Spectres RMN ^{13}C : a) du 4-cyanobenzénethiol <u>3</u> dans CDCl_3 , b) du 4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u> dans DMSO-d_6 et c) du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u> dans DMSO-d_6	95
3.5	Structure cristallographique du 4-cyanobenzénethiol <u>3</u> et des ponts hydrogène présents dans la molécule.....	96
3.6	Formes limites de résonance majoritaires proposées pour le 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	100

3.7	Schéma réactionnel pour la préparation du benzénethiolate de potassium <u>5</u> et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium <u>6</u>	101
3.8	Mécanisme proposé pour l'oxydation du 4-cyanobenzénethiol <u>3</u> par le DMSO pour former le disulfure du 4-cyanophényle <u>8</u> . ⁶⁹	103
4.1	Viscosité du mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA et du EMITFSI en fonction de la température.	108
4.2	Diagramme de Nyquist, à différentes températures, d'une solution électrolytique contenant le couple redox A avec un rapport Red :Ox de 2 :1 (13,5 mM : 6,5 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.	113
4.3	Conductivité ionique, en fonction de la température, des solutions de concentration 20 mM de 4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u> , de 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u> et de disulfure de 4-cyanophényle <u>8</u> dans : a) DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, et b) EMITFSI. La concentration du disulfure de 4-cyanophényle dans EMITFSI est de 15 mM.	115
4.4	a) Conductivités ioniques, et b) viscosités des milieux électrolytiques contenant les couples redox A et B (rapports Red :Ox et concentrations optimaux) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et dans EMITFSI à différentes températures.....	120
4.5	Représentation d'Arrhénius pour : a) le couple A (Red :Ox =1 :1, 500 mM total) et le couple B (Red :Ox =1 :1, 1 M total) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) pour le couple A (Red :Ox =1 :1, 20 mM total) et le couple B (Red :Ox =3 :1, 70 mM total) dans EMITFSI.	123
4.6	Représentation VTF pour le EMITFSI seul, le couple A (Red :Ox=1 :1, 20 mM total) et le couple B (Red :Ox=3 :1, 70 mM total) dans EMITFSI.	124
4.7	Conductivités ioniques en fonction de la température a) des solutions et gels contenant 20% de PVDF avec 250 mM total du couple redox A et 500 mM total du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) des solutions et gels contenant 7% de PVDF avec 15 mM total du couple redox A et 60 mM total du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux.....	131

- 4.8 Spectres UV-visible : a) des milieux électrolytiques optimaux contenant les couples redox A (Red :Ox =1 :1, 500 mM total) et B (Red :Ox =1 :1, 1 M total), en comparaison avec celui du 4-nitrobenzèthiolate de potassium et de sa forme disulfure pour un rapport Red :Ox =1 :1 en concentration totale de 500 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, et b) des milieux électrolytiques optimaux contenant les couples redox A (Red :Ox =1 :1, 20 mM total) et B (Red :Ox =3 :1, 70 mM total) en comparaison avec celui du 4-nitrobenzèthiolate de potassium et de sa forme disulfure pour un rapport Red :Ox =1 :1 (20 mM total) dans EMITFSI..... 134
- 4.9 Spectres d'absorbance du disulfure de 4-cyanophényle **8** (2×10^{-3} M), du 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4** (1×10^{-4} M), du 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium **7** (14×10^{-6} M) et du 4-nitrobenzèthiolate de potassium **6** (2×10^{-5} M) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA..... 136
- 4.10 Graphiques de l'absorbance en fonction de la concentration pour : a) le disulfure de 4-cyanophényle **8**, b) le 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4**, c) le 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium **7** et d) le 4-nitrobenzèthiolate de potassium **6** dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA..... 138
- 5.1 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4**, b) la forme réduite, le 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium **7**, et c) la forme oxydée, le disulfure du 4-cyanophényle **8** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 142
- 5.2 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4** (20 mM) avec ajout de la forme disulfure **8** (20 mM), et b) la forme oxydée, le disulfure de 4-cyanophényle **8** (20 mM) avec ajout de la forme thiolate **4** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 144

- 5.3 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de la forme réduite, le 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4** (20 mM) ou le 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium **7** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 145
- 5.4 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution à une concentration de 20 mM de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzèthiolate de potassium **4**, b) le 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium **7**, et c) la forme oxydée, le disulfure de 4-cyanophényle **8** dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA à différentes vitesses de balayage. ... 147
- 5.5 Représentation : a) du courant anodique de l'espèce thiolate **4** et b) de l'espèce thiolate **7**, et c) du courant cathodique de l'espèce disulfure **8** en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des solutions à une concentration de 20 mM dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. 148
- 5.6 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5 à 15) à une électrode de platine d'une solution 20 mM : a) du couple redox A et b) du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A et d) du couple redox B dans EMITFSI avec différents rapports Red :Ox. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 150
- 5.7 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine a) du couple redox A de rapport Red :Ox =1 :1 et b) du couple redox B de rapport Red :Ox =1 :1 dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A de rapport Red :Ox =1 :1 et d) du couple redox B de rapport Red :Ox =3 :1 dans EMITFSI à différentes concentrations. La vitesse de balayage est de 50 mV/s. 156
- 5.8 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine comparant les rapports Red :Ox optimaux et la concentration optimale des couples redox A et B : a) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) dans EMITFSI. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 157

- 5.9 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine du benzénethiolate de potassium, du 4-cyanobenzénethiolate de potassium et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium à une concentration de 20 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 162
- 5.10 Voltampérogrammes cycliques (cycle 7) à une électrode de platine de gels contenant différents pourcentages de PVDF (13, 15 et 20%) d'une solution du couple redox A à une concentration de 250 mM du rapport Red:Ox =1 :1 dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 165
- 5.11 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'un gel électrolytique contenant 20% de PVDF : a) avec 250 mM du couple redox A et b) 500 mM du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et d'un gel électrolytique contenant 7% de PVDF : c) avec 15 mM du couple redox A et d) 60 mM du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 167
- 5.12 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) comparant les résultats obtenus à une électrode de platine et de carbone vitreux d'une solution : a) du couple redox A et b) du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A et d) du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux ainsi que les concentrations maximales. La vitesse de balayage est de 50 mV/s..... 171
- 5.13 a) Représentation de la structure du carbone vitreux⁵⁵ et b) image MEB du carbone vitreux à un grossissement de 3 000 X.⁸⁵ 174
- 5.14 a) Représentation de l'adsorption du groupement CN sur le Pt, et b) densité électronique en électrons /Å³ des modes d'adsorption par le C et par le N du groupement CN sur le Pt.⁸⁶ 175
- 6.1 Structure moléculaire du 5-cyano-2-mercapto-1,3,4-thiadiazolate de potassium et de sa forme disulfure..... 183

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1	Masses et concentrations des espèces redox dans chacun des milieux pour les solutions électrolytiques utilisées dans la variation du rapport molaire Red :Ox 54
2.2	Masses et concentrations des espèces redox pour les solutions électrolytiques (2 mL) utilisées dans la variation de la concentration du rapport molaire Red :Ox optimal 56
2.3	Rapport Red :Ox et concentration totale optimaux utilisés dans les deux milieux pour les gels électrolytiques avec chaque couple redox 58
2.4	Potentiels et temps appliqués lors de la chronoampérométrie à simple saut de potentiel 78
4.1	Propriétés physico-chimiques des différents solvants utilisés ^{24, 29, 70} 107
4.2	Viscosité, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA ... 109
4.3	Viscosité, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans EMITFSI 110
4.4	Conductivité ionique, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA 117
4.5	Conductivité ionique, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans EMITFSI..... 118
4.6	Énergie d'activation de conductivité (E_a) et constante σ_0 (Arrhénius), et pseudo-énergie d'activation (E'_a) et constante A (VTF) des milieux électrolytiques optimaux 125
4.7	Coefficients de diffusion à 22°C des espèces électroactives dans les électrolytes liquides. 128

4.8	Conductivité ionique à trois températures des gels électrolytiques optimaux contenant les couples redox A et B.....	130
4.9	Coefficients de diffusion à 22°C des espèces électroactives dans les gels électrolytiques.....	133
4.10	Absorptivité molaire des espèces électroactives aux longueurs d'onde d'absorbance maximale.	139
5.1	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.6 (différents rapports molaires Red :Ox)	151
5.2	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.8 (rapports Red :Ox et concentrations optimaux)	158
5.3	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.9 (différents substituants en <i>para</i>)	162
5.4	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.11 (gels versus liquides électrolytiques).....	168
5.5	Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.12 (comparaison de la catalyse à l'électrode de Pt et à celle de GC).....	172

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACS	Grade de réactif de l'« American Chemical Society »
AcOEt	Acétate d'éthyle
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO-d ₆	Diméthylsulfoxyde deutéré
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EMITFSI	<i>Bis</i> (trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
ENH	Électrode normale d'hydrogène
éq	Équivalent
EtOH	Éthanol
Et ₂ O	Éthoxyéthane (éther éthylique)
GC	Carbone vitreux
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
litt	Littérature
Me	Méthyle

MEB	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Méthanol
min	Minute
Ph	Phényle
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
ppm	Partie par million
PTBA	Perchlorate de tétrabutylammonium
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (Téflon ^{md})
PVDF	Poly(difluorure de vinylidène)
PVDF-HFP	Poly(difluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SDBS	Base de données : « Spectral Database for Organic Compounds »
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
T ⁻	Anion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate
T ₂	Disulfure de 5-mercapto-1-méthyltétrazole
TMS	Tétraméthylsilane
THF	Tétrahydrofurane
t.p.	Température pièce
UICPA	l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
UV	Ultraviolet
VC	Voltampérogramme cyclique
vs	Versus
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher (modèle de)

LISTE DES SYMBOLES

A	Constante empirique proportionnelle à la concentration en porteurs de charge libres du modèle de conductivité de Vogel-Tamman-Fulcher ($\text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$)
A	Surface de l'électrode (cm^2)
Ag	Fil d'argent
°C	Degré Celsius
cm	Centimètre
cP	CentiPoise
C	Concentration (mol/cm^3 ou mol/L)
C	Capacité de la double couche électrique (Farad)
C_o^*	Concentration de l'espèce oxydée à l'équilibre (mol/cm^3)
D	Coefficient de diffusion (cm^2/s)
D_o	Coefficient de diffusion de l'espèce oxydée (cm^2/s)
D_R	Coefficient de diffusion de l'espèce réduite (cm^2/s)
e	Charge de l'électron ($1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb)
eV	Électron-volt
E	Potentiel (Volt)
E_a	Énergie d'activation du mécanisme de conduction selon le modèle d'Arrhénius (J)
E_a'	Pseudo-énergie d'activation reliée à l'entropie de configuration de l'électrolyte du modèle de conductivité de Vogel-Tamman-Fulcher (J)

E_c	Énergie du bas de la bande de conduction du semi-conducteur (eV)
E_F	Énergie du niveau de Fermi du semi-conducteur (eV)
$E_{F, \text{él}}$	Énergie du niveau de Fermi de l'électrolyte (eV)
E_g	Énergie de la bande interdite du semi-conducteur (eV)
E^0	Potentiel standard apparent (V vs référence)
E_{pa}	Potentiel du pic anodique ou d'oxydation (V)
E_{pc}	Potentiel du pic cathodique ou de réduction (V)
E_v	Énergie du haut de la bande de valence du semi-conducteur (eV)
f	Fréquence (Hz)
g	Gramme
h^+	Trou d'électron
$h\nu$	Énergie du photon
Hz	Hertz
I	Courant (A)
I_c	Courant associé à la capacité de la double couche électrique (A)
I_{tc}	Courant associé au transfert de charge (A)
J_{pa}	Densité de courant du pic anodique (mA/cm ²)
J_{pc}	Densité de courant du pic cathodique (mA/cm ²)
k	Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K)
k'	Constante de la cellule de conductivité (cm ⁻¹)
k^0	Constante de vitesse hétérogène standard (cm/s)
K	Kelvin
l	Distance entre les électrodes (cm)

L	Litre
ln	Logarithme népérien
m	Mètre
M	Concentration molaire (mol/L)
M^+	Ion moléculaire (en spectrométrie de masse)
md	Marque déposée
mg	Milligramme
MHz	Mégahertz
mL	Millilitre
mm	Millimètre
mM	Millimolaire
mol	Mole
mPa	MilliPascal
MW	Mégawatt
m/z	Rapport masse/charge (en GC-MS)
n	Nombre d'électrons
$P_{\text{décomposition}}$	Point de décomposition (°C)
$P_{\text{éb}}$	Point d'ébullition (°C)
P_f	Point de fusion (°C)
Pt	Platine
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_s	Résistance de la solution (Ω)
R_{tc}	Résistance au transfert de charge (Ω)

s	Seconde
S	Niveau fondamental des molécules de colorant
S*	Niveau excité des molécules de colorant
S ⁺	Molécules de colorant à l'état oxydé
V _{ph}	Photovoltage
t	Temps (s)
T	Température (°C ou K)
T ₀	Température d'entropie nulle de configuration du modèle de conductivité de Vogel-Tamman-Fulcher (K)
Δ	Chauffage
ΔE _p	Différence de potentiel entre le pic de réduction et celui d'oxydation (V)
ΔV _{max}	Photovoltage maximale de la pile (V)
ω	Fréquence angulaire (radian)
Ω	Ohm
ε _r	Constante diélectrique
ε	Absorptivité molaire (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
η	Viscosité (cP)
ρ	Densité (g/mL)
σ	Conductivité ionique (mS/cm ou S/cm)
σ ₀	Constante empirique de l'équation d'Arrhénius (S/cm)
t ₀	Temps pendant lequel est appliqué un potentiel où il n'y a pas de transfert de charge (en chronoampérométrie à simple saut de potentiel) (s)

t	Temps pendant lequel est appliqué un saut de potentiel où il y a transfert de charge (en chronoampérométrie à simple saut de potentiel) (s)
τ	Temps de relaxation (s)
Φ	Angle de déphasage (radian)
v	Vitesse de balayage (mV/s ou V/s)

En IRTF:

f	Bande de faible intensité
f_i	Bande fine et de forte intensité
l	Bande large
m	Bande de moyenne intensité

En RMN:

app	Apparent
d	Doublet
dd	Doublet de doublet
δ	Déplacement chimique (ppm)
J	Constante de couplage (Hz)
l	Large
m	Multiplet
q	Quadruplet
s	Singulet
t	Triplet

RÉSUMÉ

La demande énergétique mondiale sans cesse croissante pousse au développement d'autres sources d'énergie, de préférence durables, encouragé par nos gouvernements. Les cellules photovoltaïques à jonction *p-n* au silicium permettent de convertir directement l'énergie solaire en électricité. En raison du coût élevé de ce type de dispositif, notre laboratoire travaille à la conception d'une cellule photovoltaïque électrochimique, utilisant des films minces, dont la configuration est *n*-CuInS₂ | couple redox thiolate/disulfure incorporé dans un gel | verre conducteur (ITO)-CoS. Pour optimiser la performance de la cellule, un couple redox ayant une structure aromatique, quasi-transparent en solution et possédant de bonnes propriétés électrochimiques est recherché. La synthèse de deux nouvelles espèces thiolates (forme réduite), soit le 4-cyanobenzénethiolate de potassium et celui de tétraméthylammonium, a été mise au point. Chaque thiolate a été mélangé avec la forme disulfure (espèce oxydée), également synthétisée dans notre laboratoire, pour former les couples redox respectifs A et B. La conductivité ionique, la viscosité, les propriétés électrochimiques et optiques des couples redox ont été étudiées dans deux milieux, soit le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM du sel support perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA) (milieu 1) et le liquide ionique *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) (milieu 2). Chaque espèce a été caractérisée par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et IRTF.

La voltampérométrie cyclique à une électrode de platine a permis d'optimiser les rapports molaires forme réduite:forme oxydée (Red:Ox) et les concentrations. Pour les milieux électrolytiques contenant le couple A, le rapport Red:Ox optimal est de 1:1 à une concentration totale de 500 mM dans le milieu 1, alors que cette concentration est doublée à 1 M en utilisant le couple B, avec le même rapport Red:Ox, ce qui permet d'obtenir des densités de courant et des conductivités beaucoup plus grandes du milieu électrolytique. Dans le milieu 2, les milieux électrolytiques préparés avec le couple A montrent un rapport Red:Ox optimal de 1:1 avec une concentration totale de 20 mM. En utilisant le couple B, la concentration totale atteint 70 mM et le rapport Red:Ox a été optimisé à 3:1. La catalyse des processus électrochimiques est supérieure sur une électrode de carbone vitreux comparée à une électrode de platine. L'ajout du groupement CN en *para* du cycle aromatique à six atomes de carbone, pour la forme thiolate, permet d'augmenter le

potentiel standard apparent ($E^0=0,17$ V vs ENH comparé à $-0,24$ V sans CN), indicateur d'un rendement accru de la pile solaire utilisant un semi-conducteur de type n , mais non la réversibilité.

Des gels électrolytiques ont aussi été préparés en incorporant, aux solutions jugées optimales, 20% massique de poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) aux électrolytes du milieu 1 et 7% à ceux préparés dans le milieu 2. Ces gels ont permis d'obtenir généralement des propriétés électrochimiques supérieures en densité de courant à celles des électrolytes liquides correspondants. Les mesures de résistance ont permis de constater une baisse de la conductivité des gels par rapport aux milieux liquides correspondants. La viscosité accrue des gels affecte le coefficient de diffusion des espèces électroactives. Le PVDF étant un polymère incolore, les gels électrolytiques possèdent les mêmes propriétés optiques que celles des milieux liquides. Le remplacement du groupement NO_2 par un CN en *para* du cycle aromatique a permis de diminuer la coloration des électrolytes. Les milieux électrolytiques contenant les couples redox ont une légère coloration jaunâtre translucide comparée aux milieux électrolytiques contenant le couple 4-nitrobenzénethiolate de potassium et sa forme disulfure, qui sont d'un rouge très foncé et opaque.

Mots clés : 4-cyanobenzénethiolate, disulfure de 4-cyanophényle, cellule photovoltaïque électrochimique (CPE), gel redox, voltampérométrie cyclique.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Portrait des sources d'énergie actuelles

La Chine, l'Inde et le Brésil connaissent une forte croissance économique avec l'augmentation considérable de leur productivité. Ce taux de croissance économique important, combiné à une population élevée, contribue à une demande énergétique de plus en plus forte. Les pays occidentaux, afin de maintenir leur niveau de vie et d'augmenter leur productivité, ont aussi besoin d'un apport considérable en énergie qui provient principalement de l'exploitation des combustibles fossiles. Toutefois, l'utilisation de cette énergie s'accompagne de problèmes de pollution, dont la production de CO₂ responsable en grande partie du réchauffement climatique mondial.

La plupart des pays tentent de diminuer leur dépendance aux énergies fossiles, reconnaissant qu'au rythme actuel de consommation les réserves énergétiques exploitables ne sont estimées qu'à environ 100 ans. Du fait que les réserves de combustibles fossiles sont épuisables et que celles-ci sont de moins en moins facilement accessibles, et nécessitent des coûts d'exploitation de plus en plus élevés, il est sous-entendu que le prix de ces énergies ne fera qu'augmenter au cours des années à venir. En quantité consommée annuellement, les carburants fossiles

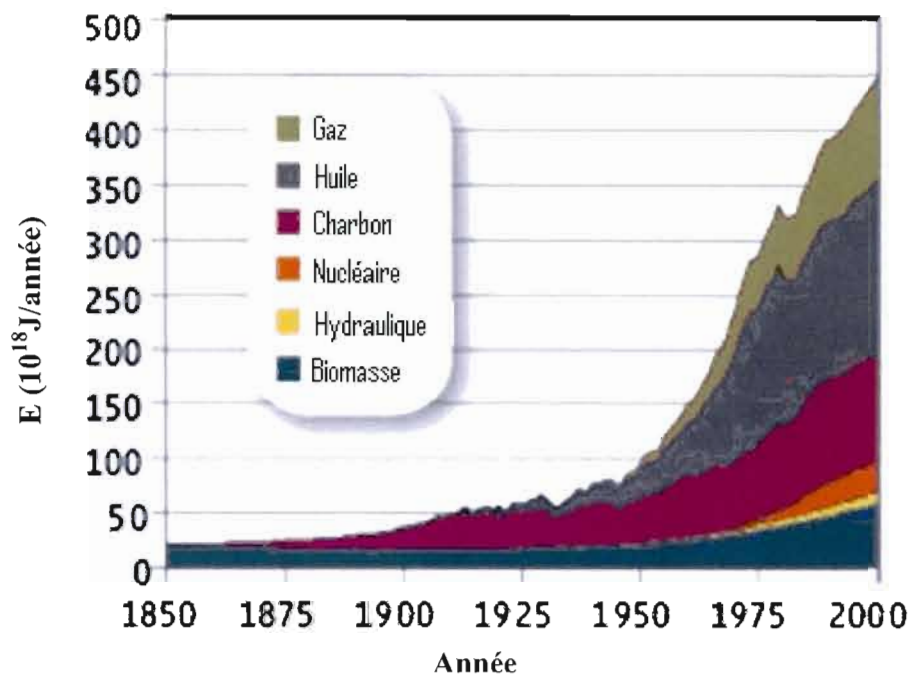


Figure 1.1 Énergie consommée annuellement par type de ressource depuis 1850.¹

(charbon, huile et gaz naturel) ont dominé le marché depuis les années 1900 (Figure 1.1).¹

Afin de contrer ce problème, l'emploi d'un ensemble d'énergies propres et renouvelables est considéré aujourd'hui. Parmi celles-ci, on retrouve l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, la biomasse, la géothermie et l'énergie solaire.² Cette dernière est encore sous-exploitée malgré le fait qu'elle soit très prometteuse. Au Québec, l'hydroélectricité est dominante à 97% et abordable avec un coût de production de 2,79¢/kWh, le plus bas en Amérique du Nord.³ Cela a pour conséquence de moins inciter le développement d'autres sources renouvelables pouvant produire de l'électricité.

L'hydroélectricité, qui est considérée comme une ressource propre, renouvelable et sans émission atmosphérique, comporte tout de même certains inconvénients. Elle nécessite souvent la destruction des écosystèmes par de vastes étendues inondées lors de la mise en chantier des barrages et réservoirs. En plus, le cours d'eau en aval devient souvent contaminé par le méthylmercure conséquemment aux inondations nécessaires au réservoir d'eau du barrage, ce qui rend l'eau et les poissons, principaux aliments de consommation des populations autochtones du Grand Nord, impropres à la consommation.⁴ Le méthylmercure est reconnu pour son niveau de toxicité élevé en s'accumulant dans les graisses, en y étant soluble, notamment au cerveau où il crée des problèmes neurologiques importants. La construction d'un barrage nécessite aussi d'énormes coûts d'investissement en plus d'avoir besoin d'une configuration minimale du cours d'eau à exploiter.

Par ailleurs, en Ontario, où 80% des installations sont à remplacer au cours des 20 prochaines années, le gouvernement a opté pour l'inclusion de solutions plus environnementales comparativement au nucléaire qui supportait 52% de la production d'électricité dans cette province.⁵ Actuellement, les installations de production de l'Ontario (qui représentent la capacité ou la puissance installée) peuvent produire plus de 31 000 mégawatts (MW) d'électricité d'origine nucléaire, fossile (charbon), hydroélectrique ou renouvelable. La Figure 1.2 montre les sources d'énergie composant le panier énergétique de la province en 2007, indiquant la part de production d'électricité réelle pour chaque source.⁵

Le ministère de l'énergie ontarien veut incorporer une plus grande proportion d'énergie renouvelable, dont l'énergie solaire, dans la production d'électricité. C'est dans la ville de Sarnia que se construit présentement la plus grande ferme solaire en Amérique du Nord. Celle-ci produira une puissance de 40 MW permettant d'alimenter environ 6 000 maisons.⁶ Cette province canadienne emboîte le pas à la

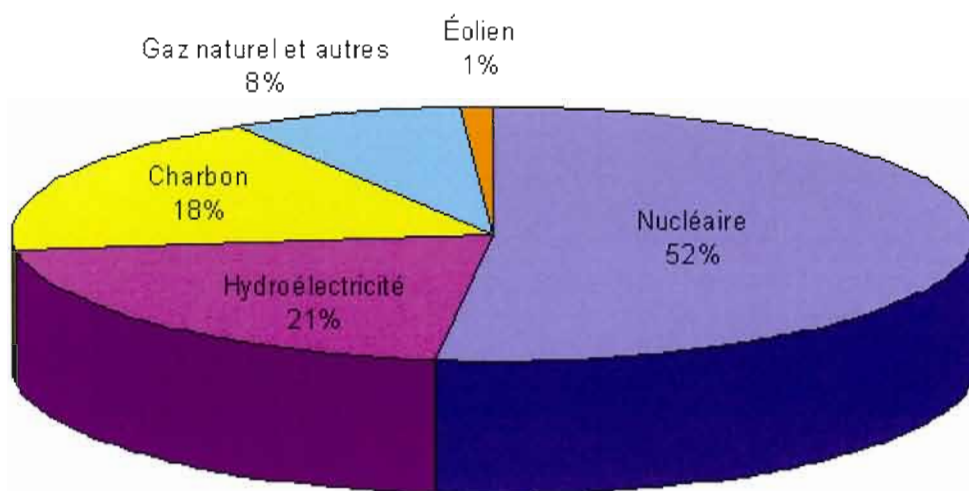


Figure 1.2 Pourcentage de chacune des sources d'énergie servant à la production d'électricité en Ontario pour l'année 2007.⁵

Californie qui a incorporé en 2008 une puissance totale de 440 MW, répartie sur plusieurs sites.⁷

1.2 Les piles solaires

Malgré cet effort au pays et le fait que chaque jour la Terre reçoive une énergie de $1\,000\text{ W/m}^2$ lorsque le soleil est au zénith⁸, la conversion directe de l'énergie solaire en électricité reste sous-exploitée et ne représente que 0,01% de la production mondiale.⁶ Cette énergie peut être transformée en énergie électrique grâce à un dispositif appelé cellule photovoltaïque, ou plus communément pile solaire. L'industrie photovoltaïque croît tout de même très rapidement depuis la dernière décennie, soit d'environ 35% par année, dû à l'augmentation du rendement de conversion des dispositifs et à la demande croissante pour des sources d'énergies alternatives. Notons qu'un rapport de *Clean Energy Trends* en 2009 indique que le revenu global des technologies reliées au domaine du solaire photovoltaïque était de

29,6 milliards de dollars américains en 2008.⁹ Le développement des divers types de piles solaires se fait en parallèle dans l'optique de diminuer le coût par watt produit et d'ainsi rivaliser avec les autres formes d'énergie pouvant assurer la production d'électricité. Un survol des matériaux utilisés et des technologies en développement pour les différents types de piles solaires sera présenté.

1.2.1 Les piles au silicium

La première génération de cellules photovoltaïques fut développée au milieu des années 1950 par Fuller et Pearson.¹⁰ Celle-ci était basée sur la jonction entre deux semi-conducteurs à base de silicium monocristallin (*c*-Si). Un des semi-conducteurs est dopé par inclusion d'une petite quantité d'un autre élément, tel que l'arsenic, menant à une conductivité assurée par un excès de charges négatives dans la bande de conduction (type *n*). L'autre semi-conducteur est dopé avec un élément tel que le gallium conduisant à une conductivité assurée par un déficit en électrons dans la bande de valence (type *p*). Sous illumination, la génération de paires électrons-trous (excitons) dans ces matériaux, séparées par le champs électrique présent à la jonction, assure la production d'un courant électrique continu. Le rendement de ce dispositif est très élevé, se situant à 23% pour les meilleures piles, ce qui se rapproche de la valeur théorique de 29%. Ce pourcentage théorique est expliqué par le fait qu'une grande partie des photons ne sont pas absorbés par le matériau ou sont simplement réfléchis par le verre protecteur¹¹, ou encore que les électrons promus dans la bande de conduction par des photons de haute énergie subissent une relaxation vers des niveaux inférieurs.

Afin d'atteindre le rendement de conversion de 23%, le silicium monocristallin doit être extrêmement pur, ce qui nécessite un traitement coûteux à haute température. Ce traitement à haute température est aussi nécessaire pour établir

une bonne jonction entre les matériaux semi-conducteurs et assurer une bonne interpénétration des porteurs à la jonction. Le coût de production de ce dispositif est de 6\$ du watt produit, comparativement à 2\$ pour l'exploitation du charbon ou du nucléaire.⁹ Ce coût élevé provient également de la nécessité d'utiliser du silicium d'une épaisseur de l'ordre de 200 μm dû au faible coefficient d'absorption de ce matériau cristallin. Dans le but de diminuer les coûts de production, du silicium polycristallin, amorphe ou sous forme de ruban peut être utilisé. Les rendements sont cependant inférieurs, se situant entre 13 et 20%.¹² Les piles solaires au silicium représentent la grande majorité des piles commerciales, occupant plus de 90% du marché.¹¹ On compte aussi l'utilisation d'autres matériaux semi-conducteurs cristallins tels que le CdTe et ceux de type chalcopyrite comme $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ symbolisé CIGS. La Figure 1.3 présente la proportion des plus importants semi-conducteurs utilisés pour la fabrication de piles solaires.

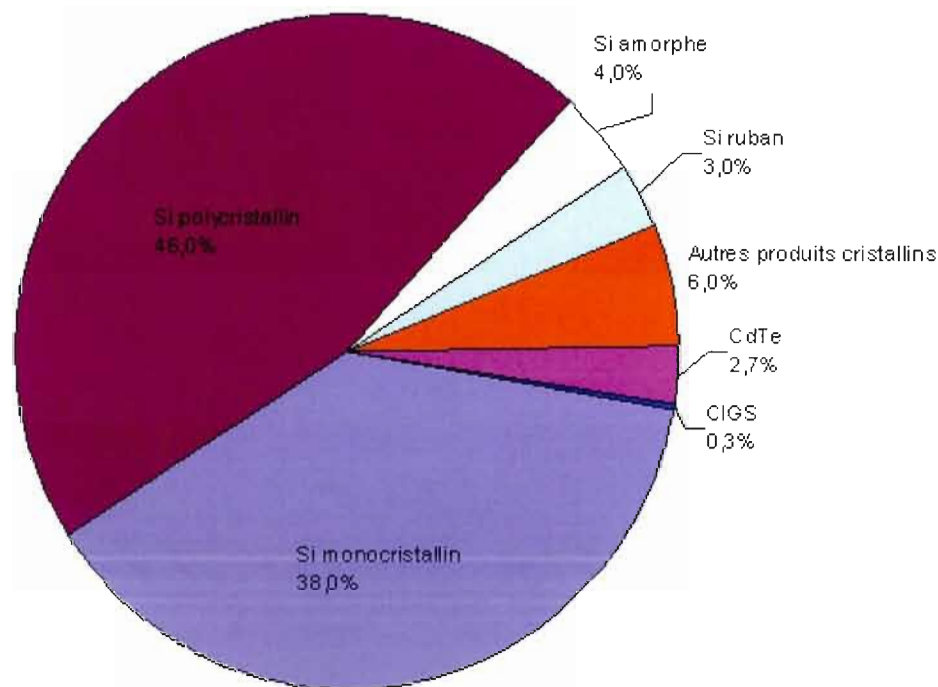


Figure 1.3 Part de marché des plus importants matériaux semi-conducteurs utilisés dans la conception de piles solaires commerciales.¹²

Bien que la technologie des piles au silicium soit bien connue, et les installations rentables bénéficiant d'économies d'échelle, le coût engendré par la fabrication de ce type de dispositif et leur fragilité a encouragé la recherche d'autres types de matériaux pour les cellules photovoltaïques.

1.2.2 Les piles à jonction solide-solide en couche mince

Le développement de la technologie dite en couche mince, présente déjà sur le marché, semble une alternative intéressante. Au lieu des 200 μm de matériaux nécessaires aux piles *c*-Si pour bien absorber l'énergie des photons incidents, un mince film de 3 à 10 μm d'épaisseur de semi-conducteur, dont le coefficient d'absorption est très élevé, suffit. Le tellure de cadmium (CdTe) et les composés chalcopyrites dérivés du diséléniure de cuivre et d'indium, tel $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, peuvent être déposés en couche très mince sur un substrat de verre conducteur et mis en contact avec un autre semi-conducteur, le sulfure de cadmium (CdS) de type *n*. La bande interdite des deux premiers semi-conducteurs les rend très intéressants, avec une valeur respective de 1,5 et 1,3 eV, la première étant considérée comme la valeur permettant d'absorber le plus efficacement les longueurs d'onde du spectre solaire dans la région du visible (400-700 nm). De plus, les rendements sont appréciables, soit respectivement de 16,5 et 19,5%.¹² Ces dispositifs présentent cependant les inconvénients de nécessiter un vide poussé et des températures supérieures à 500°C lors de la fabrication des matériaux, en plus des problèmes d'uniformité de ces matériaux lorsque fabriqués en modules de grande surface. De plus, la toxicité reconnue du cadmium limite son utilisation à grande échelle. Par exemple, cet élément est banni depuis 2003 en Europe.¹³

1.2.3 Les piles à base de polymère

Les piles solaires dites organiques, à base de polymères, font l'objet d'un intérêt croissant. Le principe de fonctionnement de ces piles repose sur l'hétérojonction (jonction distribuée dans l'ensemble du film) entre un polymère conjugué (alternance entre une liaison chimique simple et une liaison double) jouant le rôle de donneur d'électrons et un accepteur d'électrons, souvent un dérivé du C₆₀, par exemple des molécules de fullerène. La possibilité de fabriquer une pile flexible lorsqu'on utilise un substrat de plastique conducteur et la fabrication à température ambiante sont les principaux atouts de cette technologie. Toutefois, la dégradation des composés organiques ainsi que la faible mobilité des électrons dans les polymères expliquent les rendements de conversion relativement faibles de ces dispositifs qui atteignaient en 2009 entre 6,0 et 6,6%.^{14, 15} En utilisant un nouveau polymère semi-conducteur, le rendement de conversion atteint maintenant 7,4%.¹⁶ Une des solutions envisagées consiste en un dispositif hybride organique/inorganique obtenu en remplaçant le polymère accepteur d'électrons par un semi-conducteur de type *n* comme le dioxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde de zinc (ZnO). Le choix de ces deux matériaux est basé sur leur bonne transparence, une mobilité électronique élevée et ils sont faciles à fabriquer.¹²

1.2.4 La pile sensibilisée par un colorant

Au début des années 1990, le professeur Michaël Grätzel, de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse, a mis au point un nouveau type de cellule photovoltaïque basé sur le principe de la photosynthèse.¹⁷ Cette pile solaire sensibilisée par un colorant est illustrée à la Figure 1.4a et son principe de fonctionnement est présenté à la Figure 1.4b.

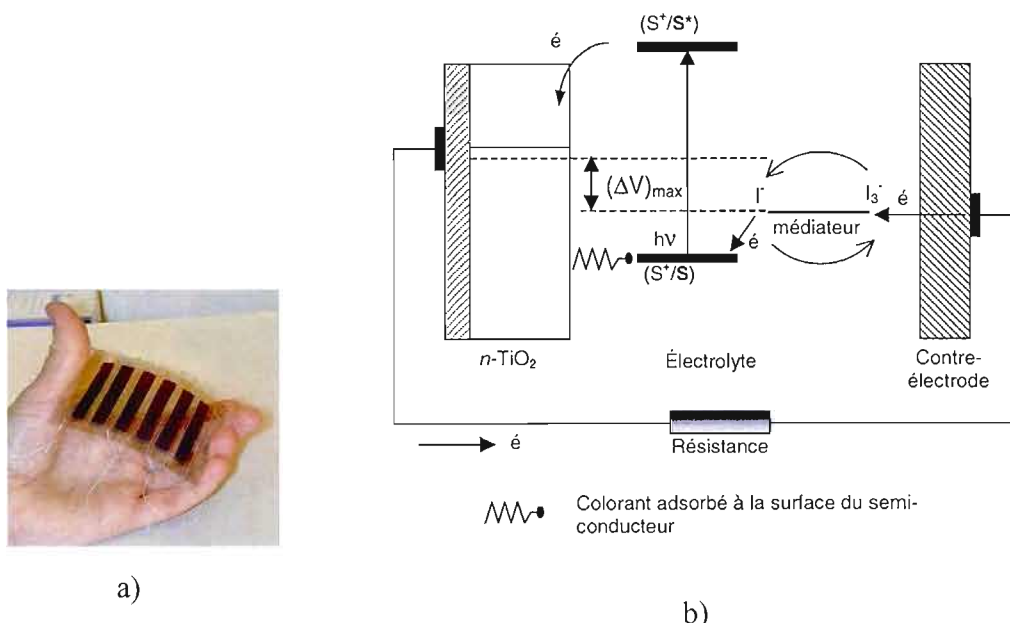


Figure 1.4 a) Pile solaire (module de 6 unités) sensibilisée par un colorant¹⁸ et b) schéma de fonctionnement de ce type de pile.

La photo-anode (électrode où a lieu l'oxydation d'une espèce réduite en solution sous l'effet de la lumière) de ce type de cellule est constituée d'un semi-conducteur à large bande interdite ($n\text{-TiO}_2$) qui a l'avantage d'être peu dispendieux.¹⁹ Cependant, ce matériau permet seulement d'absorber les photons du faisceau lumineux situés dans la région de l'ultraviolet (UV). Comme ces photons ne représentent que 4% du spectre solaire, le TiO_2 est recouvert d'une monocouche d'un colorant généralement constitué d'un complexe de ruthénium (S) afin d'augmenter l'absorption dans le domaine du visible. Sous l'effet de l'illumination par des photons d'énergie $h\nu$, les électrons des molécules de colorant sont promus du niveau

fondamental (S) vers un niveau excité (S*), avant d'être injectés à une vitesse ultra-rapide ($\sim 10^{-15}$ s) dans la bande de conduction du TiO_2 . Par la suite, les électrons empruntent le circuit électrique extérieur pour se rendre à la contre-électrode (verre conducteur recouvert de nanoparticules de Pt) où ils vont réduire les espèces I_3^- du médiateur contenu dans la solution. L'espèce I^- ainsi produite est essentielle pour la régénération des molécules de colorant qui ont été laissées à l'état oxydé (S^+) suite au transfert d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2 : $3\text{I}^- + 2\text{S}^+ \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{S}$.

Des problèmes de stabilité du colorant sous illumination prolongée ainsi que la dégradation des contacts électriques par l'iode très corrosif restent cependant à résoudre. De plus, le milieu électrolytique à base d'iode est très coloré, obligeant l'illumination du dispositif à travers la photo-anode, ce qui affecte le rendement de conversion d'énergie. Enfin, le photovoltage maximal qui peut être atteint est limité à $\sim 0,7$ V lorsqu'un médiateur à base d'iode (le seul employé jusqu'à ce jour) est utilisé.

1.2.5 Les cellules photovoltaïques électrochimiques

Des recherches effectuées au milieu des années 1970 ont permis de mettre en évidence l'effet photoélectrochimique, c'est-à-dire que l'effet photovoltaïque peut être obtenu en mettant un semi-conducteur en contact avec un milieu électrolytique contenant un couple redox (mélange d'espèces réduites et oxydées liées par un équilibre d'oxydoréduction), d'où l'implication d'un processus électrochimique. Ces processus électrochimiques s'effectuent via le couple redox qui assure le transport des charges d'une électrode à l'autre. Le dispositif permettant de convertir directement l'énergie solaire en électricité en exploitant l'effet décrit ci-dessus s'appelle une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE). Une CPE est constituée principalement de trois composantes, soit un semi-conducteur de type *n* ou *p*, un milieu électrolytique et une contre-électrode.

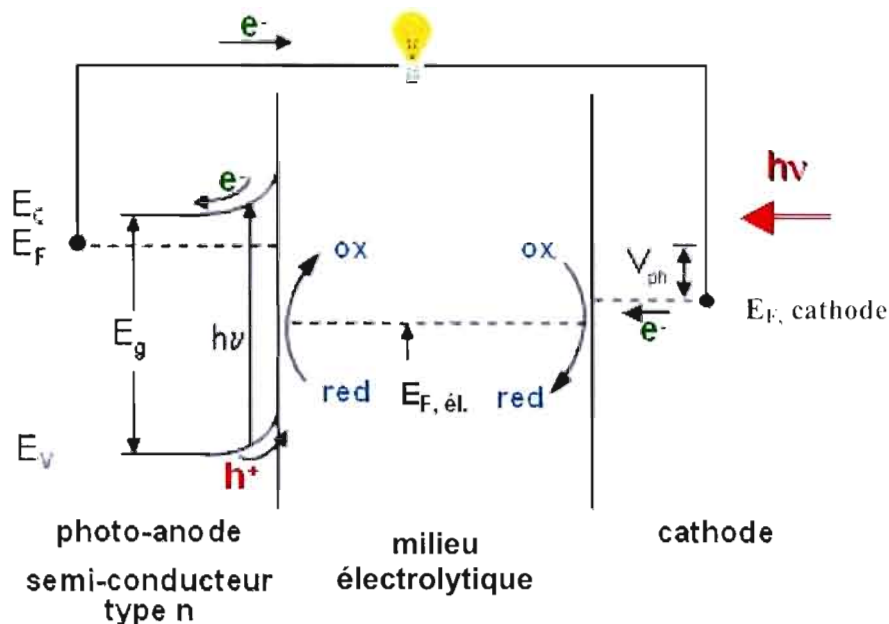


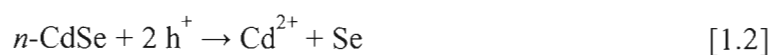
Figure 1.5 Schéma explicatif du fonctionnement d'une CPE générale de configuration semi-conducteur de type n || milieu électrolytique avec espèces redox || cathode. Les symboles sont décrits dans le texte.

La Figure 1.5 montre le principe général de fonctionnement d'une CPE employant un semi-conducteur de type n .

Le cycle débute par l'illumination du semi-conducteur via la cathode et le milieu électrolytique. Si l'énergie des photons ($h\nu$) est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur (E_g), une paire électron-trou (e^-/h^+) est générée. Les électrons sont promus de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Les trous (h^+) laissés par la promotion des électrons se déplacent vers l'interface de l'anode et du milieu électrolytique où l'espèce réduite (red) du couple redox est photo-oxydée. Les espèces oxydées (ox) se rendent ensuite vers la cathode, par migration et/ou diffusion dépendant si l'espèce est chargée ou neutre, où elles sont réduites par les électrons (e^-) provenant du circuit extérieur. Un

photocourant et un photovoltage (V_{ph}), déterminés par la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur (E_F) et celui de la cathode ($E_{F, cathode}$), sont ainsi générés sans qu'aucune modification chimique ne soit impliquée au niveau du milieu électrolytique. Sous une illumination très intense, le niveau de Fermi de la cathode rejoint celui du milieu électrolytique ($E_{F, él.}$). On atteint alors le photovoltage maximal de la pile qui correspondra à la différence des niveaux de Fermi du semi-conducteur et du milieu électrolytique.

La première cellule photovoltaïque électrochimique fut développée par Gerischer et Goberecht en 1976 et présentait la configuration suivante : $n\text{-CdSe} \parallel \text{Fe(CN)}_6^{3-/4-} \parallel \text{verre conducteur (ITO)}$.²⁰ Celle-ci était basée sur la jonction entre le semi-conducteur monocristallin de type n CdSe et un milieu électrolytique aqueux contenant le couple redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$. La cathode quasi-transparente était un verre recouvert d'un mince film de SnO_2 dopé à l'indium (ITO), rendant ce dernier conducteur. Le rendement de conversion d'énergie de cette pile se situait à 5% en début de fonctionnement, mais diminuait très rapidement jusqu'à l'arrêt complet de conversion de la pile. Cela s'explique par l'apparition rapide d'un phénomène appelé photo-corrosion qui se produit à la surface du semi-conducteur, illustré par les réactions suivantes :



Sous illumination $h\nu$, les trous (h^+), laissés par l'excitation des électrons passant de la bande de valence à la bande de conduction du semi-conducteur, viennent oxyder préférentiellement ce matériau photo-actif, plus rapidement que les espèces réduites Fe(CN)_6^{4-} en solution. Ce phénomène entraîne une dissolution graduelle du cadmium et la formation d'une couche résistive de sélénium (Se) en

surface qui conduit, à court terme, à une diminution drastique des performances de la pile.

Afin de contrer ce problème, des milieux électrolytiques contenant un couple redox réagissant plus rapidement aux électrodes ont été étudiés. L'utilisation des polysulfures inorganiques a, par exemple, démontré une cinétique de réaction plus rapide aux électrodes que celle de photo-corrosion, ce qui a permis de stabiliser le semi-conducteur. Ainsi, la CPE de configuration n -CdSe monocristallin || Cs₂S 1 M, S 1 M, NaOH 1 M || Pt offrait un meilleur rendement de conversion, soit 9,5%.²¹ Toutefois, les polysulfures sont très colorés (orange) en milieu aqueux, absorbant une partie du spectre du visible, ce qui nuit aux performances de la pile. Le milieu électrolytique, demeurant un milieu aqueux, conduisait tout de même avec le temps à la corrosion du CdSe. Des milieux non-aqueux doivent donc être employés dans ce type de pile qui possède plusieurs avantages:

- i. la jonction est immédiate puisque le contact est direct entre la solution et le semi-conducteur, ce dernier étant bien mouillé par la solution;
- ii. la technologie dite en couche mince permet d'employer des films semi-conducteurs de faible épaisseur (3 à 10 μm) si l'on utilise des matériaux dont le coefficient d'absorption est élevé, permettant ainsi de diminuer les coûts du dispositif reliés aux matériaux;
- iii. des piles flexibles peuvent être envisagées si l'on utilise un substrat de plastique conducteur pour déposer les films;
- iv. il est possible de moduler le photovoltage en employant un éventail de semi-conducteurs et divers milieux électrolytiques;
- v. les applications de ce dispositif sont multiples. Il pourrait, par exemple, être installé sur le toit ou les fenêtres des maisons, recouvrir des voitures (recharge de la batterie) et même être appliqué sur des vêtements.

1.3 Les milieux électrolytiques

1.3.1 Les électrolytes liquides

Les milieux électrolytiques liquides sont constitués d'un couple redox dissous dans un solvant avec, parfois, un sel support si le milieu n'est pas suffisamment conducteur. Les travaux portant sur les premières CPE utilisaient un milieu électrolytique aqueux permettant de dissoudre un couple tel que le ferri/ferrocyanure mentionné à la section 1.2.5. Par la suite, les polysulfures inorganiques de type S_n^{-2}/S_{n+1}^{-2} , obtenus par la dissolution de sulfure de métaux alcalins (Na_2S , Cs_2S) et du soufre élémentaire (S^0) en milieu fortement basique, ont servi de couple redox. Ces chaînes de polysulfures $(S-S-S-S)_n^{-2}$ ont permis de diminuer le phénomène de photo-corrosion du semi-conducteur et d'améliorer les performances de la pile, mais pour un certain temps seulement tel que précisé à la section 1.2.5.

Les recherches se sont donc tournées vers des milieux à base de solvants organiques. Parmi les solvants étudiés, notons ceux à base de carbonate qui sont utilisés comme solvant dans les piles au lithium, tels que l'éthylène carbonate (EC) et le diméthyl carbonate (DMC).²² Ces solvants furent utilisés en mélange de un équivalent chacun en dissolvant le EC, solide, dans le DMC qui est liquide à température ambiante. Ce mélange de solvants a notamment été utilisé pour la préparation de milieux électrolytiques contenant des couples redox à base de thiourée cyclique.²³

Un autre mélange de solvants a déjà été employé au laboratoire. Il s'agit d'un mélange de *N,N*-diméthylformamide (DMF) et de diméthylsulfoxyde (DMSO) en proportion de 60/40 (v/v). La constante diélectrique élevée du DMSO (46,7) ainsi que son point d'ébullition élevé (189°C) permettent d'avoir une bonne solubilité des

espèces électroactives et de diminuer les risques d'évaporation.²⁴ L'inconvénient de ce solvant est sa grande viscosité (2,00 mPa s à 25°C)²⁴ qui contribue à diminuer la mobilité des espèces électroactives dans ce milieu. Le DMF, quant à lui, possède un point d'ébullition inférieur à celui du DMSO (153°C), mais a une viscosité moindre (0,80 mPa s à 25°C).²⁴ C'est pourquoi le mélange de ces deux solvants a été choisi et optimisé à ces proportions: il permet de bien dissoudre les sels tout en réduisant l'évaporation du solvant. Ce milieu a été utilisé dans notre laboratoire pour dissoudre des espèces thiolates (espèces réduites du couple redox) et disulfures (espèces oxydées) étudiées par Renard et Hersant.^{24, 25}

L'avantage des solvants organiques est de pouvoir bien dissoudre les espèces électroactives organiques entrant dans la composition du milieu électrolytique. De plus, leur faible viscosité permet une bonne mobilité des espèces et ils sont généralement de faible coût quoiqu'ils demeurent toujours plus dispendieux que l'eau. Le problème majeur rencontré avec les électrolytes liquides à base de solvants organiques est leur perte par évaporation qui mène, avec le temps, à l'assèchement du milieu électrolytique. Il y a aussi des fuites potentielles de liquides dues à la solubilisation à long terme par les solvants des colles servant à sceller les dispositifs (CPE ou piles sensibilisées par un colorant).

Depuis plusieurs années, la recherche active dans le domaine des piles lithium-ion et des piles sensibilisées par un colorant a mené vers les liquides ioniques, communément appelés sels fondus, pouvant être utilisés comme solvant lors de la préparation des milieux électrolytiques. Un liquide ionique se caractérise principalement par le fait que c'est un sel en phase liquide à une température inférieure à 100°C. Les premiers liquides ioniques furent à base de chloroaluminates et proposés par Hurley et Wier.²⁶ On retrouve maintenant une large gamme de liquides ioniques servant à différents besoins. Certains sont plus visqueux à 25°C et

moins conducteurs, d'autres ont un point de fusion près de 100°C et sont donc solides à la température ambiante. L'équipe du professeur Grätzel utilise présentement un mélange de deux liquides ioniques, soit l'iodure de 1-propyl-3-méthylimidazolium (PMII), employé également comme source d'ions I^- , et le *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) en proportion équimolaire.²⁷ Le EMITFSI est particulièrement intéressant pour l'application en pile solaire puisqu'il possède les caractéristiques nécessaires suivantes :^{28,29}

- i. il est liquide à température ambiante avec un point de fusion de -21°C;
- ii. il est presque transparent;
- iii. il a une pression de vapeur négligeable;
- iv. il est stable thermiquement entre -50°C et 400°C;
- v. il est stable électrochimiquement sur une fenêtre de 4,6 V;
- vi. il possède une conductivité élevée d'environ 9 mS/cm à 20°C puisque c'est un sel totalement dissocié.

Les cations asymétriques, tel que l'ion 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI^+), sont souvent utilisés car ils permettent de diminuer le point de fusion de ces sels en diminuant les possibilités d'empilement malgré les interactions ioniques existantes. L'anion *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure ($TFSI^-$) est très stabilisé puisque sa charge est largement délocalisée sur les fonctions sulfoxydes et attirée par les groupements trifluorométhyle (CF_3). L'avantage d'utiliser un tel liquide ionique (EMITFSI) est sa très faible, voire même négligeable, tension de vapeur qui fait que les pertes de solvant par évaporation sont à toute fin pratique éliminées. Cette caractéristique est essentielle si l'on considère qu'une CPE exposée au soleil pendant une journée peut voir sa température interne atteindre les 70°C et même près de 80°C. Il y a aussi la conductivité élevée de ce liquide ionique qui en fait un bon milieu. Cela permet de ne pas employer d'électrolyte support, réduisant ainsi le nombre de

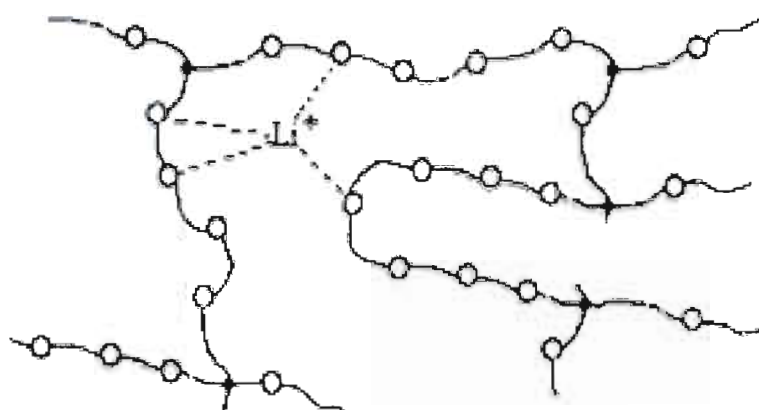
produits utilisés et les risques d'impuretés dans la cellule. Les solvants organiques et les couples redox utilisés sont rarement assez conducteurs pour être présents seuls. Il faut souvent ajouter un sel support comme le perchlorate de tétrabutylammonium ou le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium.

Les seuls réels désavantages du EMITFSI sont sa grande viscosité de 34 cP à 20°C, comparativement à celle des solvants organiques, bien que ce liquide ionique soit parmi les moins visqueux disponibles,²⁹ et son coût élevé. Bien que ce produit soit disponible commercialement, son prix exorbitant en justifie la synthèse qui est bien maîtrisée au laboratoire. Ce composé demeure tout de même beaucoup plus dispendieux que les solvants conventionnels.

1.3.2 Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères peuvent également être utilisés comme milieu électrolytique. Les électrolytes polymères sont le résultat de la dissociation d'un sel de métal alcalin dans un polymère contenant des chaînes polaires et flexibles capables de bien dissocier un sel. Le milieu électrolytique obtenu est donc solide. L'utilisation d'un polyéther de haute masse molaire, comme le poly(oxyde d'éthylène) (POE), $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, permet de solvater facilement un métal alcalin contenu dans l'électrolyte grâce à la présence de doublets d'électrons donneurs présents sur les atomes d'oxygène. Un des premiers milieux électrolytiques de ce type à être étudiés fut le POE complexé avec des ions Li^+ pour une application dans les piles au lithium.³⁰

La Figure 1.6 montre de quelle façon le POE solvate les ions lithium.³¹ Les cations Li^+ , qui sont des porteurs de charge en partie responsables de la conductivité ionique du polymère, sont coordonnés par les doublets électroniques de l'oxygène.



O : atome d'oxygène

Figure 1.6 Représentation des ions lithium solvatés par le POE.³¹

La conductivité cationique est assurée par le déplacement des ions lithium d'un site de coordination à un autre. La flexibilité et le mouvement segmentaire des chaînes de polymère, notamment lorsque la température dépasse la température de transition d'un état semi-cristallin vers un état amorphe, contribuent à favoriser le déplacement des ions lithium. La conductivité anionique, plus importante, est le résultat de la migration plus facile des anions non coordonnés.

Ce système sans solvant liquide a inspiré l'utilisation d'un copolymère à base de POE (ci-après appelé POE modifié) dans le milieu électrolytique d'une CPE de configuration $n\text{-CdSe} \parallel \text{POE modifié}_{12}\text{-CsT} / 0,1 \text{ T}_2 \parallel \text{ITO}$ ³², où T^- représente l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate et T_2 sa forme disulfure (Figure 1.7). Dans ce milieu, le rapport molaire $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} / \text{CsT}$ est de 12 et le rapport T_2 / CsT est de 0,1. Ce milieu électrolytique solide a permis d'améliorer la stabilité de la pile par rapport à l'utilisation d'un milieu électrolytique liquide non-aqueux en éliminant les risques d'évaporation du solvant et en permettant une bonne tenue mécanique du milieu. Il a été suggéré que le POE solvate le césium tout comme le lithium et que des canaux

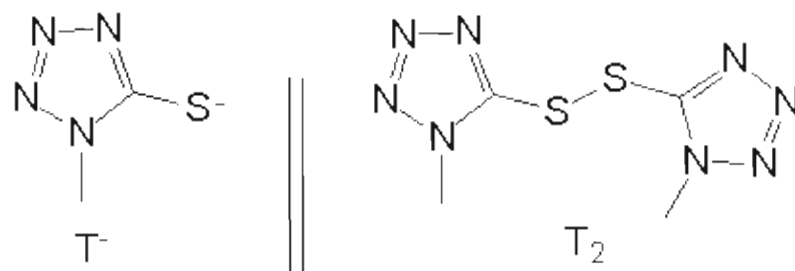


Figure 1.7 Structure moléculaire du 5-mercaptop-1-méthyltétrazolate (T^-) et sa forme disulfure (T_2).

seraient ainsi créés permettant un libre déplacement des anions qui sont, avec le disulfure T_2 , les espèces électroactives. La Figure 1.8 illustre le modèle expliqué ci-dessus.

Malgré ces avantages, le rendement de conversion énergétique de la CPE s'est avéré très faible, se situant à 0,17%. Ce résultat a été principalement associé à une faible mobilité des espèces redox au sein de la matrice polymérique qui possède un pourcentage élevé de cristallinité ($\sim 80\%$) jusqu'à une température de 63°C , ce qui

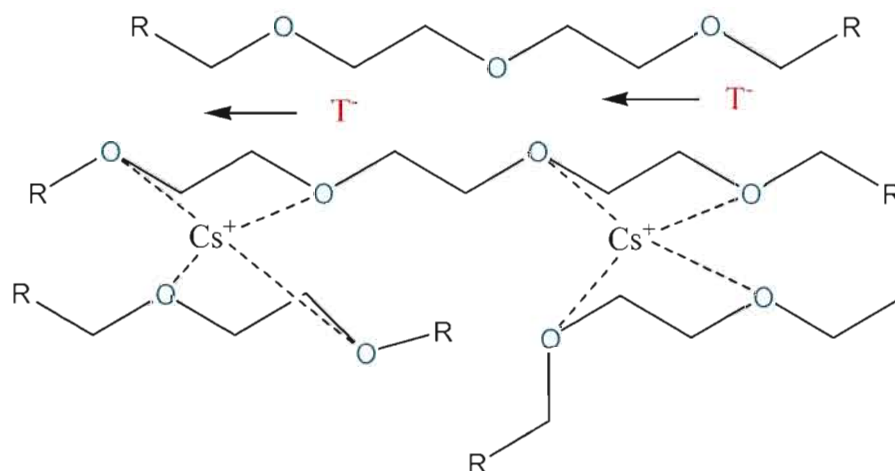


Figure 1.8 Représentation simplifiée du POE dans lequel est incorporé le CsT en démontrant par ce modèle la voie d'emprunt des anions pouvant se déplacer librement dans le polymère.

occasionne une résistance à la diffusion des espèces dans le milieu. De plus, l'établissement d'une mauvaise jonction entre le milieu électrolytique solide et l'électrode semi-conductrice (mauvais mouillage de l'électrode) nuit au processus de photo-oxydation.

1.3.3 Les électrolytes gels

Un gel électrolytique peut être défini comme étant un milieu liquide, constitué d'un solvant dans lequel est dissous un couple redox, immobilisé dans une matrice polymérique.³³ Le polymère, selon plusieurs auteurs, n'aurait pas d'interaction ou ne jouerait pas le rôle de solvant comme observé avec les électrolytes polymères solides à base de polyéther. La structure du polymère agirait plutôt comme une cage dans lequel le milieu électrolytique liquide évoluerait. Les gels électrolytiques offrent ainsi une alternative intéressante aux électrolytes polymères à base de polyéther en offrant un milieu beaucoup plus conducteur se rapprochant des milieux électrolytiques liquides correspondants.³⁴ L'utilisation d'électrolytes gels permet aussi de résoudre les problèmes de mouillage aux interfaces électrodes | milieu électrolytique.

Plusieurs équipes de recherche dans le domaine des piles solaires sensibilisées par un colorant travaillent sur un milieu électrolytique gel à base de liquide ionique en utilisant le poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) comme polymère ou le poly(difluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) comme copolymère.^{35, 36} Cette famille de polymère est l'une des plus employées dans le domaine photoélectrochimique puisque le PVDF répond aux rôles attendus :

- i. il est incolore;
- ii. il est stable sous illumination des rayons UV;

- iii. les liens carbone-fluor, dont il est constitué, possèdent une grande stabilité électrochimique;
- iv. il se dissout bien dans plusieurs solvants;
- v. il permet d'obtenir différentes textures et duretés de gel en variant la quantité de polymère incorporé;
- vi. il n'interagit pas chimiquement avec les espèces électroactives.

Les recherches dans notre laboratoire se sont orientées vers la préparation de gels redox à base de PVDF dont la structure polymérique est $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$. Une étude des propriétés ioniques d'un électrolyte gel fut effectuée par Renard^{24, 37} et ce gel fut utilisé dans la configuration de CPE suivante : *n*-CdSe polycristallin || électrolyte gel contenant le couple redox thiolate de césium (CsT) /disulfure (T₂) dissous dans DMF/DMSO auquel est incorporé du PVDF || ITO. Le pourcentage de PVDF incorporé au milieu liquide fut varié entre 20 et 26% m/m, soit la masse de PVDF/masse totale du milieu avec PVDF. Le pourcentage de 24% m/m de PVDF fut considéré optimal en terme de bonne tenue mécanique et de conductivité.²⁴ En effet, un des avantages de l'électrolyte gel est de permettre une bonne tenue mécanique et d'éviter ainsi les fuites du milieu électrolytique.

Une baisse de la conductivité du gel par rapport à celle de l'électrolyte liquide correspondant a cependant été observée. Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation de la viscosité du milieu qui diminue la mobilité des espèces. De plus, avec le temps, le solvant s'évapore, ce qui assèche le gel et diminue la performance de la pile.

1.3.4 Les couples redox

Les premiers couples redox répertoriés dans les CPE tels que le $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ et les polysulfures inorganiques $\text{S}_n^{2-}/\text{S}_{n+1}^{2-}$ furent utilisés en milieu aqueux. Dû à la nécessité de passer en milieu non-aqueux^{38, 39} pour éviter le phénomène de photo-corrosion du semi-conducteur relié à l'eau, des couples redox organiques de type thiolate/disulfure ont été envisagés dans notre laboratoire. L'anion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate (T⁻) et sa forme disulfure (T₂) furent les premières espèces à être étudiées (Figure 1.7).^{24, 32}

D'autres familles de couples redox de type thiolate/disulfure furent aussi étudiées, telles que le 5-trifluorométhyl-2-mercapto-1,3,4-thiadiazolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole (Figure 1.9a), et le 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyridinethiolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyridinethiol (Figure 1.9b). Ces couples redox sont incolores en solution, mais la complexité de la synthèse du premier couple et la mauvaise réversibilité du deuxième les rendent peu intéressants pour une application en CPE.²⁵

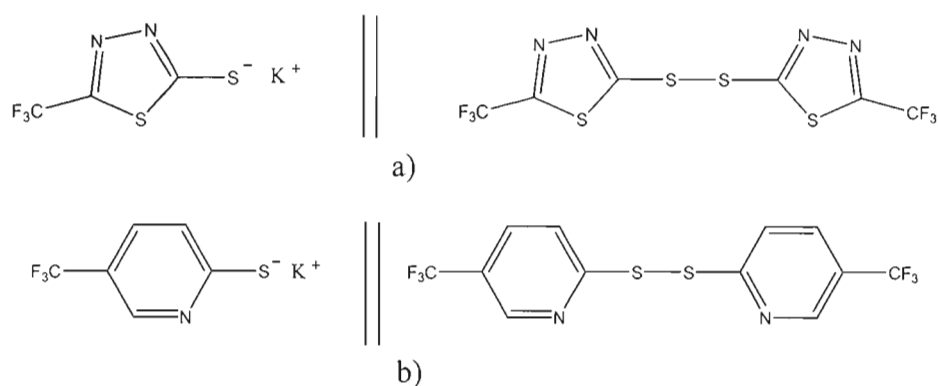


Figure 1.9 Structure moléculaire : a) du 5-trifluorométhyl-2-mercapto-1,3,4-thiadiazolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole, et b) du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyridinethiolate de potassium et la forme disulfure du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyridinethiol.²⁵

Des composés de la famille des thiourées linéaires et cycliques ont aussi fait l'objet d'investigation, telle la tétraméthylthiourée et le disulfure (dithiobis(tétraméthylformamidinium) bis TFSI)⁴⁰ (Figure 1.10a), et la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et sa forme disulfure²³ (Figure 1.10b). Cette famille de couples redox présente une bonne cinétique électrochimique (système quasi-réversible), mais leur coloration et leur solubilité limitée dans les solvants non-aqueux utilisés a entraîné l'étude d'autres couples.

Enfin, des composés de la famille des ylures de soufre furent aussi étudiés, tels que l'hexaméthylphosphorothiono triamide et le disulfure (dithiobis(hexaméthylphosphorotriamidium) bis TFSI) (Figure 1.11a), ainsi que des couples

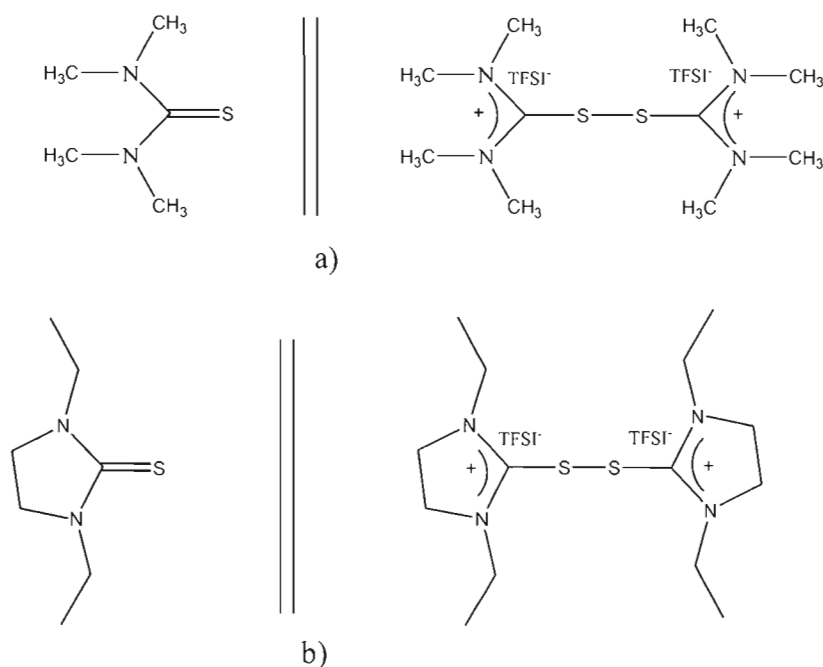


Figure 1.10 Structure moléculaire :a) de la tétraméthylthiourée et du disulfure (dithiobis(tétraméthylformamidinium) bis TFSI), et b) de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et son disulfure.^{40, 23}

redox dérivés des ylures de phosphore, tels que le couple triphénylphosphine et son sel de phosphonium, le 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de triphénylphosphonium⁴¹ (Figure 1.11b).

Bien que ces couples redox se soient avérés chimiquement et électrochimiquement stables sur une plage de température comprise entre 20°C et 80°C, en plus de démontrer une bonne conductivité, les performances électrochimiques n'étaient pas suffisamment élevées pour une application en CPE. Tous ces couples redox font l'objet de demandes de brevets provisoires.^{42, 43}

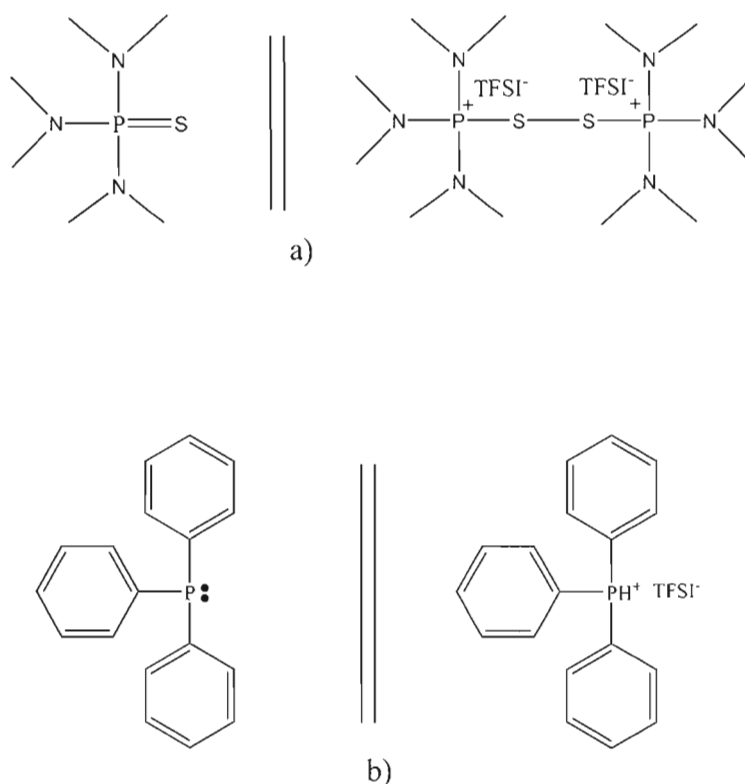


Figure 1.11 Structure moléculaire : a) du hexaméthylphosphorothiono triamide et du disulfure (dithiobis (hexaméthylphosphorotriamidium) bis TFSI), et b) de la triphénylphosphine et du sel 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluorométhyl)sulfonyl] méthanesulfonamidure de triphénylphosphonium.^{41, 43}

C'est en voulant intégrer l'utilisation de semi-conducteurs en couche mince et un milieu électrolytique non-aqueux que les recherches de notre laboratoire ont mené, depuis plusieurs années, au développement d'une CPE constituée des trois composantes suivantes: un semi-conducteur polycristallin de type *n* de sulfure de cuivre et d'indium (CuInS₂)⁴⁴, un milieu électrolytique non-aqueux sous forme de gel contenant un couple redox formé de thiolate (espèce réduite) et de disulfure (espèce oxydée), et une électrode quasi-transparente constituée d'une mince couche d'un catalyseur de sulfure de cobalt (CoS).^{45, 46}

La réaction de photo-oxydation de l'espèce réduite est décrite par l'Équation 1.3, alors que celle de la réduction de l'espèce oxydée est donnée par l'Équation 1.4 :



Dans le but d'accroître les performances de la CPE en améliorant l'agencement du couple redox avec les autres composantes de la pile, ce couple redox doit idéalement posséder les propriétés suivantes :

- i. être organique sans contenir de métaux ou de groupements halogénés pour des raisons environnementales;
- ii. posséder une structure aromatique afin de stabiliser la charge négative sur la forme réduite (thiolate) en la délocalisant dans le cycle par un effet de résonance;
- iii. avoir un potentiel standard apparent ($E^{0'}$) plus grand ou égal à 0,35 V versus l'électrode normale d'hydrogène (ENH) afin d'accroître le photovoltage de la pile;
- iv. tendre vers la plus grande réversibilité électrochimique possible;

- v. être très soluble dans les solvants non-aqueux permettant d'atteindre une concentration de l'ordre de 1 M pour accroître le photocourant de la pile;
- vi. posséder une bonne conductivité en solution, de l'ordre de 10^{-3} S/cm;
- vii. présenter une très faible coloration en solution dans les solvants utilisés car l'illumination du semi-conducteur se fait au travers de la cathode et du milieu électrolytique;
- viii. être non-corrosif afin d'épargner les contacts électriques de la pile.

L'équipe d'Antonello a fait l'étude de la réduction, à une électrode de carbone vitreux, de disulfures présents en structure aromatique à six atomes de carbone et possédant différents groupements fonctionnels en position *para*. Ils ont démontré que la réduction des disulfures ayant un groupement électroattracteur à cette position, tels que les groupements nitro, cyano et trifluorométhyle, se faisait à un potentiel beaucoup moins négatif que les disulfures n'ayant aucun groupement fonctionnel (H) ou des groupements alkyles.⁴⁷ Par la suite, basé sur ces travaux, Hersant a fait l'étude, à une électrode de platine, de différents couples redox thiolate/disulfure basés sur le benzénethiol et des dérivés avec les substituants suivants en position *para* : CF_3 et NO_2 .²⁵ Un couple redox formé du benzénethiolate de potassium et de sa forme disulfure (Figure 1.12A) a d'abord été synthétisé. Bien que ce couple ait conduit à l'obtention d'un milieu électrolytique quasi-transparent, ses performances électrochimiques, évaluées par voltampérométrie cyclique dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant l'électrolyte support perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA) en concentration de 200 mM, se sont avérées plutôt décevantes. En effet, le couple présentait un comportement très irréversible et un E^0 de -0,24 V vs ENH.²⁵

Afin d'augmenter la valeur du potentiel standard apparent, Hersant a envisagé d'utiliser un dérivé du benzénethiol possédant un groupement trifluorométhyle (CF_3) en position *para* (Figure 1.12B).²⁵ L'effet électroattracteur par effet inductif

engendré par ce groupement devrait permettre de décaler le potentiel de la vague d'oxydation vers des potentiels plus positifs.⁴⁸ Les résultats des analyses par voltampérométrie cyclique à une électrode de platine d'une solution de la forme thiolate du 4-trifluorométhylbenzèthiol, dans le même milieu que celui présenté ci-haut, ont validé cette hypothèse [$E^0 = 0,29$ V vs ENH]. Toutefois, la cinétique d'oxydo-réduction démontrait encore une fois un comportement irréversible.

Le remplacement du groupement CF_3 par un groupement nitro (NO_2) a alors été considéré.²⁵ Ce groupement est connu pour son caractère électroattracteur, aussi bien par effet inductif que par effet de résonance. Ainsi placé en position *para* sur la forme thiolate du benzèthiol (Figure 1.12C), ce groupement devrait, d'une part, exercer un fort effet électroattracteur sur la fonction thiolate en déplaçant le E^0 vers un potentiel plus positif que dans les cas présentés précédemment. D'autre part, le groupement NO_2 devrait stabiliser la forme thiolate en accentuant l'effet de résonance, pouvant ainsi assurer une meilleure réversibilité. Les résultats des analyses par voltampérométrie cyclique à une électrode de platine d'une solution de

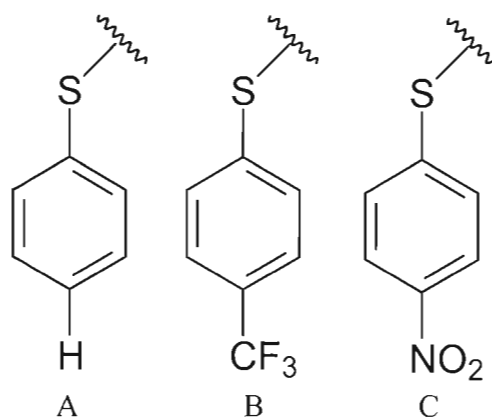


Figure 1.12 Structures moléculaires des entités du benzèthiol possédant des fonctions H, CF_3 et NO_2 en position *para*.

4-nitrobenzèthiolate de potassium dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA ont confirmé ces hypothèses, soit un comportement moins irréversible et un potentiel standard apparent plus positif [$E^{0*} = 0,36 \text{ V vs ENH}$].²⁵ Malheureusement, ce couple redox est très coloré en solution. La Figure 1.13 présente une photographie d'une solution de concentration 20 mM du 4-nitrobenzèthiolate de potassium dissous dans le milieu décrit précédemment. Cette coloration rouge intense, même à faible concentration, est d'autant plus problématique que l'illumination du semi-conducteur se fait via la cathode et le milieu électrolytique. De plus, l'utilisation d'un contre-ion potassium pour le sel limite sa solubilité dans les solvants organiques.

1.4 Hypothèses de travail

Dans ce travail, un couple redox thiolate/disulfure possédant une structure cyclique aromatique à six atomes de carbone avec un groupement cyano (CN) en position *para* sera étudié. Ce couple redox est justifié par le caractère électroattracteur du groupement CN, qui est capable d'induire un effet inductif et de



Figure 1.13 Photographie d'une solution de concentration 20 mM du 4-nitrobenzèthiolate de potassium dissous dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.

résonance sur la forme thiolate. Cela permettrait de conserver les bonnes propriétés électrochimiques obtenues avec le groupement nitro tout en menant à l'obtention d'un milieu électrolytique beaucoup moins coloré.

D'autre part, le remplacement du cation potassium (K^+) servant de contre-ion à la forme thiolate par un cation organique, tel que le tétraméthylammonium (NMe_4^+), devrait permettre d'augmenter la solubilité du thiolate dans les milieux organiques utilisés comme solvants, soit le mélange DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec le sel support PTBA en concentration de 200 mM et le liquide ionique EMITFSI. La concentration visée du couple redox est d'au moins 1 M pour une application dans une CPE.

1.5 Les objectifs du travail

Afin d'obtenir le maximum de rendement de la pile, chacune de ses trois composantes doit être optimisée, soit les deux électrodes et le milieu électrolytique. L'objectif est d'obtenir un rendement de conversion d'énergie d'environ 7% et un coût de fabrication du dispositif se situant à 2\$ du watt produit. Ce travail portera sur l'optimisation du milieu électrolytique dans le but d'obtenir les meilleures performances électrochimiques, optiques et électriques (conductivité) du milieu sous forme liquide et de gel.

Tout d'abord, la synthèse de ce nouveau couple redox dérivé du 4-cyanobenzèthiol, soit le sel thiolate (espèce réduite) et le disulfure du 4-cyanophényle (espèce oxydée), sera réalisée. L'espèce réduite sera préparée avec deux contre-ions différents, soit l'ion potassium (K^+) et l'ion tétraméthylammonium (NMe_4^+). Les deux sels thiolates sont de nouvelles espèces encore inconnues de la

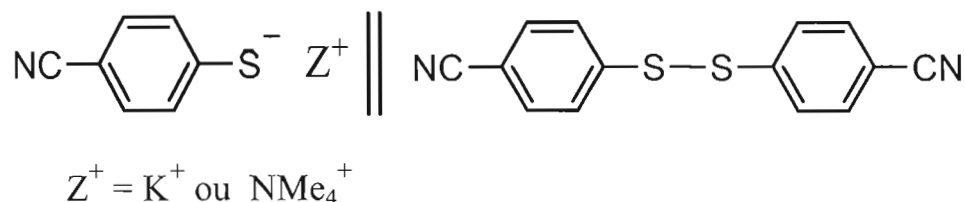


Figure 1.14 Structure moléculaire du nouveau couple redox étudié.

littérature. La Figure 1.14 illustre la structure moléculaire des espèces constituant le couple redox.

Une fois les synthèses mises au point, la pureté et la structure des entités synthétisées seront confirmées par des caractérisations chimiques et physico-chimiques des formes thiolates et de la forme disulfure. La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN ^1H et ^{13}C) permettra de confirmer la structure et la pureté des produits obtenus. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) mettra en lumière les groupements fonctionnels et les liaisons présentes sur les molécules. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) complètera l'identification des produits par l'obtention de la masse molaire.

Par la suite, des solutions électrolytiques de la forme thiolate et/ou de la forme disulfure seront caractérisées électrochimiquement par voltampérométrie cyclique à une électrode de platine et de carbone vitreux dans deux milieux, soit le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA et le liquide ionique EMITFSI. Cette étude permettra de déterminer les courants de pics anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), le rapport $I_{\text{pa}}/|I_{\text{pc}}|$, la différence entre les potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}), (ΔE_p), et le potentiel standard apparent ($E^{0'}$), et de les

comparer aux valeurs des autres couples redox dérivés du benzénethiol (Figure 1.12).²⁵ La voltampérométrie cyclique servira aussi à déterminer la composition du mélange (rapport molaire forme réduite : forme oxydée) optimal et sa concentration. Dans ce dernier cas, les mélanges optimaux seront caractérisés jusqu'à saturation des espèces en solution.

Les milieux électrolytiques préparés seront aussi caractérisés pour connaître leurs propriétés rhéologiques (viscosité) et électriques (conductivité). Les coefficients de diffusion des espèces électroactives seront aussi déterminés.

Des gels électrolytiques seront ensuite préparés à partir des solutions électrolytiques considérées optimales, par leur composition de mélange et leur concentration, en ajoutant du PVDF. Les propriétés électrochimiques et électriques de ces gels seront déterminées, puis comparées avec celles des solutions électrolytiques correspondantes.

Enfin, les domaines d'absorbance des espèces réduites et de l'espèce oxydée prises séparément dans le mélange de solvants, ainsi que celui des mélanges optimaux dans les deux milieux liquides, seront déterminés par spectroscopie UV-visible. Le domaine d'absorbance de ces solutions sera comparé à celui du couple dérivé du 4-nitrobenzénethiol. Le coefficient d'absorptivité molaire de chacune des espèces (4-cyanobenzénethiolate de potassium, 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium, disulfure de 4-cyanophényle et 4-nitrobenzénethiolate de potassium) dans le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA sera aussi évalué.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Généralités

Sauf avis contraire, les indications suivantes s'appliquent. Avant son utilisation, la verrerie a été rincée à l'acétone (grade ACS, Anachemia), lavée au savon et à l'eau, rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis rincée à l'acétone avant d'être séchée à l'étuve (110°C) pendant une heure. Les aiguilles utilisées pour le transfert des solvants et solutions ont été rincées à l'acétone, lavées à l'eau distillée puis rincées à l'acétone avant d'être placées au moins 30 minutes à l'étuve à 110°C. L'argon utilisé au cours des réactions était de grade 4.8 (Praxair). Les traces d'oxygène et d'humidité ont été retirées à l'aide d'une cartouche Oxiclear^{md} (Sigma-Aldrich). Les montages réactionnels et les ballons contenant les différents réactifs ont été fermés à l'aide de septum en caoutchouc (« white septa », Aldrich). Quelques réactions ont été effectuées dans une boîte à gants de marque VAC (Vaccum Atmospheres Company) placée sous atmosphère d'argon. Les mélanges réactionnels ont été agités à l'aide d'agitateurs magnétiques recouverts de polytétrafluoroéthylène (Téflon^{md}). Afin de permettre l'isolement des produits bruts, les phases organiques ont été séchées à l'aide de sulfate de magnésium anhydre (MgSO₄ 99%, de grade ACS, Anachemia) puis filtrées par gravité avec papier filtre Whatman^{md} #40. Les produits bruts ont été obtenus en évaporant le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif

(marque Heidolph Instruments, modèle Laborota 4010-digital, lot no. 300A060-05, Rose Scientific Ltd.) sous pression réduite à l'aide d'une pompe à membrane (GAST manufacturing Inc., lot no. 660C085-01). Les produits de synthèse ont tous été séchés dans une étuve à vide (marque Isotemp Vaccum Oven, modèle 280A, Fisher Scientific). Pour activer certaines réactions ou rincer les électrodes, un bain à ultrasons (marque VWR, modèle 75T) a été utilisé.

Les points de fusion (P_f) ont été enregistrés avec un appareil Fisher-Johns. L'appareil fut calibré avant chaque série de mesures par des étalons standards à point de fusion de marque Fisher. L'étalon standard de *para*-nitrotoluène lot :770895 présentait un point de fusion expérimental de 51°C concordant avec celui du fabricant qui indique $51,54 \pm 0,05^\circ\text{C}$. L'acide adipique lot :770897 fut également utilisé comme étalon standard avec un point de fusion expérimental de 151°C, le fabricant indiquant $151,42 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Certains points de fusion ont aussi été confirmés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (marque Mettler Toledo, modèle DSC1 Star^e System).

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été enregistrés sur un appareil de marque Nicolet, modèle 4700 FT-IR (Thermo Scientific). Les solides ont été analysés en pastille dans le bromure de potassium (KBr 99+%, de grade spectral, EMD). Les spectres IRFT ont été enregistrés entre $4\,000\text{ cm}^{-1}$ et 300 cm^{-1} . Le logiciel Omnic sous environnement Windows a servi à enregistrer et traiter les données. Pour les données spectrales en IRTF, les codes suivants ont été utilisés : f = bande de faible intensité, fi = bande fine et de grande intensité, m = bande d'intensité moyenne, l = bande large.

Les spectres de masse ont été obtenus sur un chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlet-Packard GC-MS GCD plus muni d'un détecteur à

ionisation électronique, HPG 1800B GCD system, avec une colonne « crosslinked 5% Ph Me silicon » (épaisseur du film : 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, HP Part, no 19091 J-433). Deux méthodes ont été utilisées. La méthode A impliquait un débit de 1 mL/min avec un gradient de température de 20°C/min (température initiale de 60°C et température finale de 280°C). La méthode B, pour sa part, impliquait aussi un débit de 1 mL/min et la séquence thermique suivante: une température initiale de 80°C pendant 2 minutes suivie d'un gradient de 25°C/min jusqu'à 250°C, cette dernière température étant maintenue pendant 2 minutes.

L'analyse moléculaire structurale par radiocristallographie a été effectuée à l'Université de Montréal par Mme Francine Bélanger-Gariépy sur un appareil diffractomètre Bruker Microstar. La radiation utilisée est celle du cuivre : $K\alpha_1$ 1,54178 Å. Le détecteur est le Bruker Platinum 135 CCD. Faisant partie du dispositif, un système d'optique Helios a été utilisé ainsi qu'un goniomètre Kappa.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H et ^{13}C) ont été enregistrés avec un appareil Varian-Gemini 300BB (ceux du proton ont été enregistrés à une fréquence de 300 MHz et ceux du carbone-13 à 150 MHz). Deux solvants ont été utilisés lors de la préparation des échantillons. Les sels ont été préparés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6 99,9%, CDN Isotopes). Les pics de ce solvant à 2,49 ppm pour la RMN ^1H et celui à 40,1 ppm pour la RMN ^{13}C furent considérés comme références. Les composés non-ioniques ont été dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3 99,8%, CDN Isotopes) et le pic à 7,27 ppm (RMN ^1H) et celui à 77,0 ppm (RMN ^{13}C) ont servi de pics de références. Pour les données spectrales en RMN, les codes suivants ont été utilisés : en RMN ^1H : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet, l = large, J = constante de couplage (en Hz), δ = déplacement chimique (en

ppm); en RMN ^{13}C : CH = groupement méthyne, CH_2 = groupement méthylène, CH_3 = groupement méthyle, C_q = carbone quaternaire, app = apparent.

2.2 Matériel

L'éther éthylique anhydre (Et_2O , grade ACS 99,0%, EMD), le méthanol (MeOH , grade ACS 99,5%, Anachemia), le *N,N*-diméthylformamide anhydre (DMF, grade ACS 99,8%, Alfa Aesar), le dichlorométhane (CH_2Cl_2 , grade ACS 99,5%, Anachemia), le diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO, 99,9+%, Sigma-Aldrich), l'acétate d'éthyle (AcOEt , grade ACS 99,5%, Anachemia) le tétrahydrofurane (THF, grade ACS 99,5%, EMD) et l'éthanol anhydre (EtOH , 100%, Anachemia) servant aux extractions et/ou en milieux réactionnels furent utilisés tel que reçus du commerçant.

Le 4-cyanophénol (pureté 99%, Acros Organics), le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octane (DABCO, 98%, Aldrich), le chlorure de *N,N*-diméthylthiocarbamoyle (97%, Aldrich), le 4-nitrobenzénethiol (grade technique 80% de pureté, Aldrich), le thiophénol ($\geq 99\%$, Aldrich), le *N*-1-méthylimidazole anhydre et redistillé ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), le bromoéthane ($>99\%$, Sigma-Aldrich) et le *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (3M) ont été utilisés directement du fabricant sans purification supplémentaire. L'hydroxyde de potassium (KOH, grade ACS 88%, Fisher), le sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4 , grade ACS 99%, Anachemia), le carbonate de potassium (K_2CO_3 , grade ACS 98%, Acros Organics) et la solution de 25% en poids d'hydroxyde de tétraméthylammonium dans le méthanol ($\leq 2\%$ de chlorure, et 5-10% d'eau, Aldrich) furent utilisés directement comme réactifs.

Pour le séchage à l'étuve, les produits de synthèse ont été mis en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5 , grade ACS, EMD).

Pour certaines mesures électrochimiques, le ferrocène (Fc, grade ACS 98%, Sigma-Aldrich) et le $AgCF_3SO_3$ (99%, Aldrich) ont été utilisés directement du fabricant sans purification supplémentaire. L'électrolyte support, le perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA), (grade électrochimique de pureté, Alfa Aesar) a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle avant son utilisation.

Le chloroforme deutéré ($CDCl_3$, 99,8% atome D; MSD isotopes, ICD, ACP, CDM isotopes ou Aldrich) et le diméthylsulfoxyde- d_6 ($DMSO-d_6$, 99,9% atome D, MSD isotopes) ont été utilisés tels quels.

Le papier pH (pH Hydrion papers, Micro Essential Laboratory Inc.) fut utilisé pour déterminer le pH des différentes solutions.

Pour les mesures électrochimiques, de la pâte de diamant (METADI II, 1 μm , Buehler) et du papier à polir (Buehler) « microcloth 8 wheel » ont été utilisés pour le polissage de l'électrode de platine et de carbone vitreux. Une macro électrode de travail de platine de surface géométrique 0,02 cm^2 (MF-2013) et une de carbone vitreux d'une surface de 0,0707 cm^2 (MF-2012) de chez Bioanalytical Systems ont été utilisées. Un fil d'argent (Acros Organics) de pureté 99,9 % ayant un diamètre de 0,5 mm et une longueur d'environ 10 cm a été employé comme pseudo-référence. Un papier abrasif (Buehler, Carbimet Paper Disc, P1200) fut utilisé pour polir ce fil d'argent. Une plaque de platine (Aldrich) d'une pureté de 99,9% aux dimensions de 0,8 cm x 2 cm a été employée comme électrode auxiliaire.

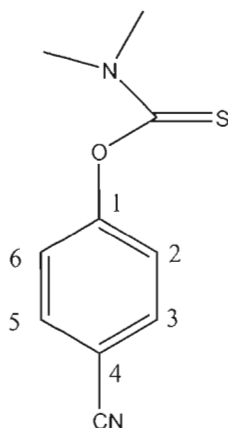
2.3 Protocoles de synthèse et description des produits

Il est à noter que l'appellation des produits qui suivent ne respecte pas toujours les règles de nomenclature élaborées par la *Commission de Nomenclature en Chimie Organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée* (UICPA). La nomenclature des produits commerciaux pouvant provenir du nom employé par le fournisseur et celle des produits synthétisés provient d'un article de synthèse décrit par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹

2.3.1 *N,N*-diméthylthiocarbamate de *O*-4-cyanophényle **1**

Le protocole utilisé pour cette synthèse est celui décrit par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ Dans un ballon à fond rond de 250 mL, contenant un barreau magnétique, ont été placés 4,51 g (37,9 mmol) de 4-cyanophénol et 9,0 g (80,3 mmol) de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane. 45 mL de DMF ont été ajoutés afin de bien dissoudre les réactifs. Puis, 5,18 g (41,9 mmol) de chlorure de *N,N*-diméthylthiocarbamoyle ont été introduits dans le mélange qui a ensuite été chauffé à reflux sous agitation pendant 2 heures et maintenu à une température située entre 60 et 70°C. Le mélange a été ensuite versé sur un bain contenant environ 100 mL de glace concassée et acidifié à pH 3 en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique (HCl) 6,0 M. Le précipité a été recueilli par filtration sur büchner et placé à l'étuve sous vide pendant 12 heures pour sécher. Des cristaux d'une teinte jaunâtre ont été obtenus. Le rendement de cette étape a été de 95%. Après une recristallisation dans l'éthanol pour purifier le produit, une masse de 5,83 g (28,3 mmol) de beaux cristaux blancs brillants a été obtenue. Le rendement final du composé pur **1** a été de 88%.

Une caractérisation partielle de ce produit a été effectuée. Le point de fusion ainsi que les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux observés par RMN ^1H sont conformes à ceux rapportés par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹



$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$

206,17 g/mol

solide cristallin blanc

$P_f = 117^\circ\text{C}$ (litt : $116\text{--}117^\circ\text{C}$)⁴⁹

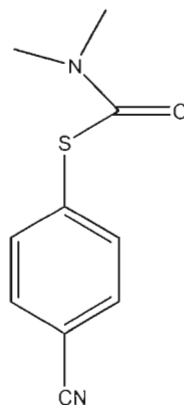
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 7,70 (d app, $J = 8,8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7,19 (d app, $J = 8,8$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,6}$), 3,46 (s, 3H, N-Me), 3,37 (s, 3H, Me-N).

2.3.2 *N,N*-diméthylthiocarbamate de *S*-4-cyanophényle **2**

Le protocole utilisé pour cette synthèse est décrit dans la littérature.⁴⁹ La masse de 5,83 g (28,3 mmol) de *N,N*-diméthylthiocarbamate de *O*-4-cyanophényle **1** récupéré a été placée dans un ballon à fond rond de 100 mL comprenant trois cols. Un barreau magnétique a été inséré et le ballon a été fixé à un montage à reflux avec un réfrigérant. Dans l'un des cols a été placé un thermomètre afin de pouvoir

surveiller la température. L'autre col contenait une pipette pasteur dans laquelle a circulé un léger débit d'argon afin de conserver l'atmosphère du ballon inerte. Le produit **1** a été mis sous agitation et chauffé à 210°C par une mante chauffante dont la température a été soigneusement contrôlée à l'aide d'un rhéostat. Le produit devenu liquide à 210°C a été maintenu sous atmosphère d'argon pendant 2 heures, soit le temps nécessaire pour compléter la réaction de réarrangement. La réaction a été complète lorsque le produit est passé d'un liquide incolore à un liquide de coloration brun-beige translucide. Le produit a été ensuite laissé à température ambiante pour le refroidir sous atmosphère d'argon. La réaction a conduit au produit **2** sans impuretés et dont le rendement a été quantitatif.

Une caractérisation partielle de ce produit a été effectuée. Le point de fusion ainsi que les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux observés par RMN ^1H sont conformes à ceux rapportés par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹



$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$

206,17 g/mol

solide brun-beige

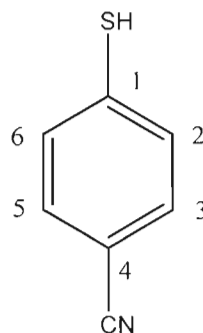
$P_f = 103^\circ\text{C}$ (litt : $102\text{-}103^\circ\text{C}$)⁴⁹

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 7,60-7,67 (m, 4H, $\text{H}_{\text{aromatiques}}$), 3,11 (s, 3H, N-Me), 3,05 (s, 3H, N-Me).

2.3.3 4-cyanobenzènethiol 3

Le protocole utilisé pour cette synthèse est une adaptation de celui décrit par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ Une solution basique a été préparée en dissolvant 3,0 g (53,4 mmol) d'hydroxyde de potassium dans 20 mL de méthanol. La solubilisation du KOH a été aidée en agitant le mélange et en passant la solution au bain à ultrasons. Parallèlement, 5,83 g (28,3 mmol) de *N,N*-diméthylthiocarbamate de *S*-4-cyanophényle 2 ont été dissous dans 45 mL de THF et placés dans un flacon réactionnel de 100 mL. Une fois le KOH bien dissous, la solution de méthanol a été ajoutée à celle de THF et le mélange a été laissé sous agitation à température ambiante pendant trois heures. Le mélange a ensuite été transféré dans un ballon à fond rond de 250 mL pour évaporer complètement le méthanol et le THF à l'évaporateur rotatif. Le mélange de solides restants a été dissous dans environ 50 mL d'eau distillée et transféré dans une ampoule à décantation de 125 mL. Cette phase aqueuse a été lavée avec deux portions de 30 mL d'éther éthylique et deux portions de 30 mL de dichlorométhane afin d'enlever tout produit organique résiduel. La solution aqueuse récupérée a été refroidie à près de 0°C par ajout de glace. En étant sous agitation vigoureuse, la solution a été acidifiée avec HCl 6,0 M par ajout goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH de 2. Le produit a commencé à précipiter à partir de pH 5. Le solide de couleur crème a été récupéré par filtration sous vide avec entonnoir büchner et rincé avec des petites portions d'eau froide. L'eau a été éliminée en séchant le produit à l'étuve sous vide pendant 12 heures à 30°C. Une masse de 3,06 g (22,7 mmol) du produit 3 a été isolée avec un rendement de 80%.

Une caractérisation complète de ce produit ainsi qu'une analyse structurale par radiocristallographie ont été effectuées et confirment la structure du produit **3**. Le point de fusion ainsi que les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux observés par RMN ^1H et ^{13}C sont conformes à ceux rapportés par DeCollo et Lees.⁵⁰



$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$

135,14 g/mol

solide beige crème

$P_f = 48^\circ\text{C}$ (litt : 48°C)⁵⁰

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3080, 3059, 3047, 3030 (f, C-H aromatique), 2537 (m, S-H), 2225 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1592, 1487 (m, C=C aromatique), 586, 542 (fi, C-S).

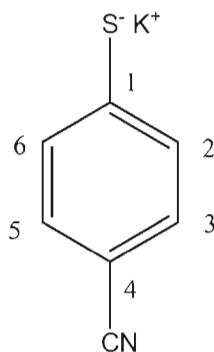
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 7,50 (d app, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7,32 (d app, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{2,6}$), 3,68 (s, 1H, S-H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz): δ (ppm) 139,2 (C_q , C_1), 132,5 (CH, $\text{C}_{3,5}$), 128,7 (CH, $\text{C}_{2,6}$), 118,6 (C_q , CN), 108,8 (C_q , C_4).

GC-MS (70 keV, m/z): 135 (M^+ 100%), 108 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$, 23%), 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$, 27%), 75 (C_6H_3^+ , 6%), 69 (C_3HS^+ , 8%), 45 (CHS^+ , 4%).

2.3.4 4-cyanobenzénethiolate de potassium 4

1,1 g (8,3 mmol ; 1 éq) de 4-cyanobenzénethiol 3 ont été neutralisés par l'ajout de 0,57 g (4,2 mmol ; 0,5 éq) de carbonate de potassium, K_2CO_3 , dans 20 mL de méthanol. Suite à une agitation à température ambiante de 3 h 30 min et une dissolution apparente du K_2CO_3 , une filtration par gravité a été effectuée afin d'éliminer les traces de réactif non dissous. Le méthanol a ensuite été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (bain thermostaté à 45°C). Le solide obtenu a été finalement lavé avec du dichlorométhane (30 mL) et de l'éther éthylique (30 mL) avant d'être séché dans un dessiccateur connecté à une pompe à vide pour une durée de 12 heures à une température de 50°C. Une masse finale de 1,4 g (7,9 mmol) d'un composé blanc correspondant à un rendement de 96% a été obtenue. Le produit a été caractérisé par point de fusion, spectroscopie IRTF, RMN 1H et ^{13}C .



C_7H_4NSK

173,23 g/mol

solide blanc poudreux

$P_{\text{décomposition}} = 273^\circ C$

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3082, 3061, 3049 (f, C-H aromatique), 2213 (m, $C\equiv N$), 1584, 1473 (m, $C=C$ aromatique), 595, 546 (fi, C-S).

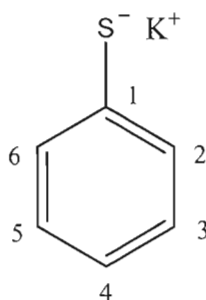
RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) 7,09 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 6,94 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,6}$).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ (ppm) 140,3 (C_q, C_1), 133,4 (CH, $\text{C}_{3,5}$), 129,1 (CH, $\text{C}_{2,6}$), 122,0 (C_q, CN), 110,7 (C_q, C_4).

2.3.5 Benzèthiolate de potassium 5

1,0 mL représentant 1,08 g (9,8 mmol ; 1 éq) de thiophénol a été neutralisé par l'ajout de 0,7 g (5,0 mmol ; 0,5 éq) de carbonate de potassium, K_2CO_3 , dans 20 mL de méthanol. Suite à une agitation à température ambiante de 3 h 30 min et une dissolution apparente du K_2CO_3 , une filtration par gravité a été effectuée afin d'éliminer les traces de réactif non dissous. Le méthanol a ensuite été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (bain thermostaté à 45°C). Le solide obtenu a finalement été lavé avec du dichlorométhane (30 mL) et de l'éther éthylique (30 mL) afin d'éliminer les traces de thiophénol non réagi avant d'être séché dans une étuve connectée à une pompe à vide pour une durée de 12 heures à une température de 50°C. Une masse finale de 1,4 g (9,2 mmol) d'un composé blanc correspondant à un rendement de 94% a été obtenue. Le produit a été caractérisé par point de fusion, spectroscopie IRTF, RMN ^1H et ^{13}C .

Les signaux RMN ^{13}C ont été assignés à l'aide du composé de thiophénol présent dans la base de données spectrales SDBS.⁵¹



$\text{C}_6\text{H}_5\text{SK}$

148,22 g/mol

solide blanc poudreux

$P_{\text{décomposition}} = 295^\circ\text{C}$

IRTF (KBr, v cm^{-1}): 3065, 3052, 3048, 3040 (f, C-H aromatique), 1592 (m, C=C aromatique), 741, 697 (fī, C-S).

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) 7,12 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 6,81 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,6}$), 6,60 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H_4).

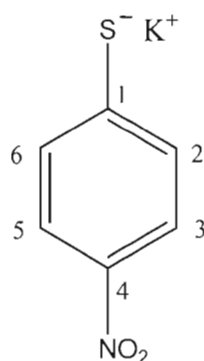
RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ (ppm) 132,2 (C_q , C_1), 128,2 (CH, $\text{C}_{3,5}$), 127,7 (CH, $\text{C}_{2,6}$), 124,9 (CH, C_4).

2.3.6 4-nitrobenzèthiolate de potassium 6

0,52 g (3,3 mmol ; 1 éq) de 4-nitrobenzèthiol a été neutralisé par l'ajout de 0,23 g (1,7 mmol ; 0,5 éq) de carbonate de potassium, K_2CO_3 , dans 20 mL de méthanol. La solution de départ était jaune et est passée rapidement au rouge avec l'avancement de la réaction. Suite à une agitation à température ambiante de 3 h 30 min et une dissolution apparente du K_2CO_3 , une filtration par gravité a été effectuée

afin d'éliminer les traces de réactifs non dissous. Le méthanol a ensuite été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (bain thermostaté à 45°C). Le solide rouge obtenu a finalement été lavé avec du dichlorométhane (30 mL) et de l'éther éthylique (30 mL) avant d'être séché dans une étuve connectée à une pompe à vide pour une durée de 12 heures à une température de 50°C. Une masse finale de 0,57 g (3,0 mmol) d'un composé rouge brique correspondant à un rendement de 90% a été obtenue. Le produit a été caractérisé par point de fusion, spectroscopie IRTF, RMN ^1H et ^{13}C .

Les signaux RMN ^1H et ^{13}C ont été assignés à l'aide du composé de *p*-nitrobenzèthiol présent dans la base de données spectrales SDBS.⁵¹



193,23 g/mol

solide rouge brique

$P_{\text{décomposition}} = 242^\circ\text{C}$

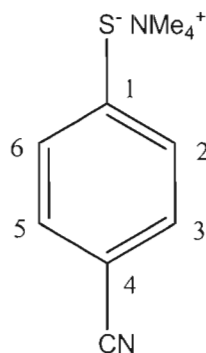
IRTF (KBr, v cm^{-1}): 3095, 3083, 3061, 3049 (f, C-H aromatique), 1569 (fi, C=C aromatique), 1474, 1320 (fi, NO_2), 747, 692 (fi, C-S).

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) 7,59 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,5}$), 7,12 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,6}$).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ (ppm) 138,2 (C_q , C_4), 133,0 (C_q , C_1), 125,4 (CH , $\text{C}_{2,6}$), 122,5 (CH , $\text{C}_{3,5}$).

2.3.7 4-cyanobenzènethiolate de tétraméthylammonium 7

Dans un petit flacon de verre, 1,3 g (9,5 mmol ; 1 éq) de 4-cyanobenzènethiol ont été neutralisés par l'ajout de 4 mL d'une solution de 25% m/m d'hydroxyde de tétraméthylammonium dissous dans le méthanol, soit 0,87 g (9,5 mmol ; 1 éq). La solution a été laissée sous agitation pendant 12 heures à température ambiante afin de s'assurer que la réaction soit complète. Le méthanol a ensuite été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (bain thermostaté à 45°C). L'eau générée durant la réaction de neutralisation a été enlevée du produit en le mettant à l'étuve sous vide à une température de 50°C pendant 48 heures. Le solide obtenu a finalement été lavé avec de l'éther éthylique (30 mL) pour enlever les traces de thiol non réagi avant d'être séché à nouveau à l'étuve connectée à une pompe à vide pour une durée de 12 heures. Une masse finale de 1,94 g (9,3 mmol) d'un composé blanc cassé correspondant à un rendement de 98% a été obtenue. Le produit a été caractérisé par point de fusion, spectroscopie IRTF, RMN ^1H et ^{13}C .



$C_{11}H_{16}N_2S$

208,19 g/mol

solide blanc cassé

$P_f = 169^\circ C$

IRTF (KBr, ν cm^{-1}): 3059, 3008 (f, C-H aromatique), 2910, 2847 (f, C-H aliphatique), 2209 (m, $C\equiv N$), 1583 (m, $C=C$ aromatique), 594, 544 (m, C-S).

RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) 7,07 (d app, $J = 8,5$ Hz, 2H, $H_{3,5}$), 6,92 (d app, $J = 8,5$ Hz, 2H, $H_{2,6}$), 3,08 (s, 12H, N-Me $_4$).

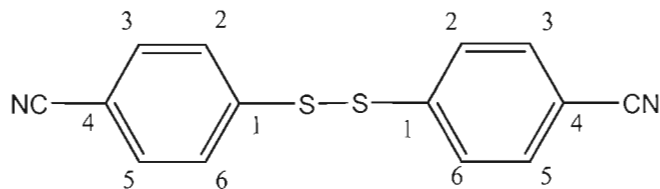
RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ (ppm) 172,8 (C_q , C_1), 134,4 (CH, $C_{3,5}$), 129,9 (CH, $C_{2,6}$), 122,9 (C_q , CN), 96,5 (C_q , C_4), 55,2 (CH_3 , $N^+(CH_3)_4$).

2.3.8 Forme disulfure du 4-cyanophényle 8

Le protocole utilisé pour cette synthèse est celui décrit par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ Dans un ballon à fond rond muni d'un barreau magnétique ont été insérés 1,5 g (11,2 mmol ; 1 éq) de 4-cyanobenzénethiol 3 avec 15 mL, soit 16,6 g (212 mmol ; 19 éq), de diméthylsulfoxyde (DMSO) qui a agi en tant que réactif et

solvant. Le ballon a été placé sous un condensateur à reflux et chauffé à 65°C sous agitation pendant 6 heures afin d'assurer l'oxydation complète. La température a été contrôlée à l'aide d'un rhéostat. Au cours de la réaction, la solution est passée d'incolore à jaunâtre. Le mélange réactionnel a été laissé reposer à température de la pièce afin de refroidir. Une fois refroidi, le mélange a été versé sur un bain de glace maintenu sous agitation vigoureuse. Le solide blanc qui a précipité a été filtré sous vide dans un entonnoir büchner muni d'un papier filtre et le solide a été rincé avec de petites portions d'eau très froide. Le produit a été placé à l'étuve sous vide à 40°C pendant 24 heures pour sécher afin d'enlever toute trace d'eau. La masse de produit obtenue a été de 1,36 g (5,1 mmol ; ½ éq) pour un rendement de 91%. Pour purifier le produit 8, une recristallisation dans environ 75 mL d'éthanol a été effectuée. Les cristaux blancs recueillis étaient alors très spongieux et brillants. La masse de produit obtenue après recristallisation a été de 1,31 g (4,9 mmol), soit un rendement de 97% par rapport à celui calculé avant recristallisation. Un rendement global de 88% a donc été obtenu à partir du produit 3.

Une caractérisation complète de ce produit a été effectuée. Le point de fusion ainsi que le déplacement chimique du multiplet observé par RMN ^1H sont conformes à ceux rapportés par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ Ces derniers ne font pas d'attribution pour les signaux de RMN ^{13}C mais le déplacement et le nombre de signaux qui sont observés expérimentalement sont conformes à ceux rapportés.



$C_{14}H_8N_2S_2$

268,28 g/mol

solide cristallin blanc spongieux

$P_f = 170-173^\circ C$ (litt : $171-173^\circ C$)⁴⁹

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3085, 3066, 3053 (f, C-H aromatique), 2225 (m, $C\equiv N$), 1589 (m, C=C aromatique), 704, 641, 580, 540 (fi, C-S), 441, 433 (m, S-S).

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 7,63-7,55 (m, 4H, $H_{\text{aromatiques}}$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 150 MHz): δ (ppm) 142,3 (C_q , C_1), 133,0 (CH, $C_{3,5}$), 126,7 (CH, $C_{2,6}$), 118,4 (C_q , CN), 111,1 (C_q , C_4).

GC-MS (70 keV, m/z): 268 (M^+ , 50%), 204 ($C_{10}H_6NS_2^+$, 9%), 166 ($C_7H_4NS_2^+$, 5%), 134 ($C_7H_5NS^+$, 100%), 108 ($C_6H_4S^+$, 18%), 90 ($C_6H_4N^+$, 27%).

2.4 Préparation des solvants

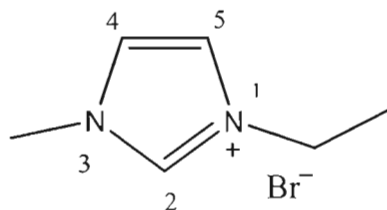
2.4.1 Bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI⁺Br⁻) 9

Le liquide ionique qui est préféré pour agir de solvant dans la pile solaire actuellement en développement est le EMI⁺TFSI⁻. Ce liquide ionique est disponible commercialement, mais son coût exorbitant fait en sorte que sa synthèse est effectuée

au laboratoire. Pour ce faire, le sel EMI^+Br^- a d'abord été synthétisé pour servir de précurseur au $\text{EMI}^+\text{TFSI}^-$. Le protocole est décrit par Lucas et *al.*⁵² et une légère modification a été apportée au niveau du solvant.

Un flacon de 250 mL muni d'un barreau magnétique et contenant 100 mL d'éther éthylique anhydre a été introduit dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les réactifs nécessaires à cette réaction sont entreposés dans cette dernière en permanence. À l'aide d'aiguilles métalliques et de seringues stériles jetables, 50 mL de bromoéthane, soit 73,0 g (0,67 mol ; 1 éq), et 55,5 mL de *N*-1-méthylimidazole, soit 57,4 g (0,67 mol ; 1 éq), ont été prélevés. Les deux réactifs ont ensuite été ajoutés goutte à goutte simultanément dans le flacon contenant l'éther éthylique sous agitation. Le flacon a ensuite été bien fermé et sorti hors de la boîte à gants. Le mélange a été laissé à température ambiante sous agitation pendant 24 heures. Le précipité blanc obtenu a été récupéré par une filtration sous vide dans un entonnoir büchner. Le produit a été rincé rapidement, car celui-ci est très hygroscopique, avec de petites portions d'éther éthylique afin d'éliminer les traces de réactif non réagi. Le EMI^+Br^- **9** a été placé dans une étuve sous vide à 35°C pour enlever le solvant et en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) afin d'éviter toute trace d'eau. Une masse solide de 119,2 g (0,62 mol) a été obtenue, menant à un rendement de 93%.

Une caractérisation partielle du produit **9** a été effectuée. Le point de fusion ainsi que les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux observés par RMN ^1H sont conformes à ceux rapportés dans la littérature.^{29, 52}



$C_6H_{11}N_2Br$

191,07 g/mol

solide cristallin blanc

$P_f = 78^\circ C$ (litt : $79^\circ C$)²⁹

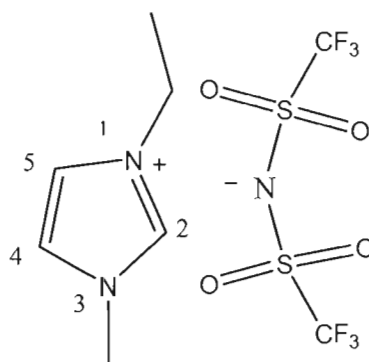
RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) 10,29 (s, 1H, H₂), 7,53 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H, H_{4,5}), 4,39 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H, $\underline{CH_2}$ -CH₃), 4,09 (s, 3H, CH₃-N), 1,58 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, $\underline{CH_3}$ -CH₂).

2.4.2 *Bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) 10

La synthèse de EMI^+TFSI^- se fait par un échange d'anion, où l'ion bromure (Br^-) est remplacé par l'ion *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure ($TFSI^-$). Pour ce faire, 119,2 g (0,62 mol ; 1 éq) de EMI^+Br^- (9) ont été dissous dans un minimum d'eau nanopure jusqu'à dissolution complète, soit environ 100 mL. 178,4 g (0,62 mol ; 1 éq) de Li^+TFSI^- ont ensuite été pesés dans la boîte à gants, puis dissous complètement dans un minimum d'eau nanopure, soit environ 100 mL, hors de la boîte à gants. La solution de Li^+TFSI^- a été ajoutée graduellement à celle de EMI^+Br^- sous une légère agitation constante, puis le mélange réactionnel a été laissé pendant 30 minutes à la température de la pièce. Deux phases apparaissaient dans le bécher. Afin de récupérer le EMI^+TFSI^- formé, le mélange a été versé dans une ampoule à décantation de 500 mL. Le liquide ionique a été extrait avec une première portion de 200 mL de CH_2Cl_2 . Deux extractions successives ont été effectuées avec des portions de 50 mL du même solvant. Les phases organiques ont été combinées et séchées sur

MgSO₄ anhydre, et la solution a été filtrée par gravité dans un ballon à fond rond; le CH₂Cl₂ a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Le EMI⁺TFSI⁻ a finalement été mis à l'étuve sous vide en présence de P₂O₅ pendant une nuit afin d'enlever les traces de solvant et éviter les traces d'eau. Un liquide transparent d'une très légère teinte jaune a été obtenu avec une masse de 215,4 g (0,55 mol) correspondant à un rendement d'échange de 88%.

Une caractérisation partielle du produit **10** a été effectuée. Le point de fusion ainsi que les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux observés par RMN ¹H et ¹³C sont conformes à ceux rapportés dans la littérature.^{29, 52}



391,31 g/mol

liquide transparent teinté jaune

$P_f = -21^\circ\text{C}$ (litt : -21°C)²⁹

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) 9,09 (s, 1H, H₂), 7,75 (t, $J = 1,7$ Hz, 1H, H₅), 7,67 (t, $J = 1,7$ Hz, 1H, H₄), 4,18 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H, CH₂-CH₃), 3,83 (s, 3H, CH₃-N), 1,41 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, CH₃-CH₂).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ (ppm) 136,9 (CH, C_2), 124,2 (CH, C_5), 122,6 (CH, C_4), 120,0 (q, $J_{\text{C-F}} = 322$ Hz, 2C, CF_3), 44,8 (CH_2 , $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-N}_1$), 36,3 (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-N}_3$), 15,7 (CH_3 , $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

2.4.3 *N,N*-diméthylformamide et diméthylsulfoxyde: 60/40 (v/v)

Cette préparation consiste en un simple mélange de deux solvants commercialement disponibles. À l'aide d'un cylindre gradué de 100 mL ont été mesurés un volume de 60 mL de *N,N*-diméthylformamide (DMF) et un volume de 40 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) qui ont été placés dans un contenant d'entreposage en verre. Le contenant a été bien agité afin d'avoir un mélange homogène. Afin d'éliminer les traces d'eau, du tamis moléculaire a été ajouté dans le contenant et conservé durant tout le temps d'entreposage qui se fait à la température de la pièce. Dans ce mélange de solvants ont été dissous 6,84 g (0,02 mol) de perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA) préalablement recristallisé dans l'acétate d'éthyle pour une concentration en ce sel support de 0,2 M. Ce sel assure une meilleure conductivité, car les solvants contenant les espèces électroactives seules ne sont pas assez conducteurs.

2.5 Préparation des milieux électrolytiques

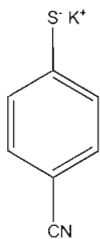
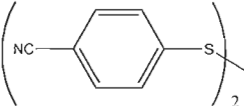
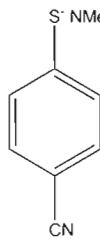
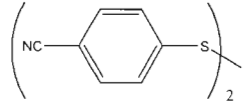
2.5.1 Les solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques ont été utilisées pour les mesures électrochimiques, électriques et rhéologiques. Celles-ci consistent en la dissolution d'espèces électroactives dans un des milieux décrits plus haut, soit le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA ou le liquide ionique EMITFSI. Les solutions électrolytiques ont été fraîchement préparées avant chaque

analyse. Le Tableau 2.1 présente les différentes masses et concentrations d'espèces pour l'analyse de la variation du rapport molaire Red : Ox pour une concentration totale (Red+Ox) constante d'espèces de 20 mM, sauf exception. Les masses présentées ont été dissoutes dans 2 mL de solvant.

Tableau 2.1

Masses et concentrations des espèces redox dans chacun des milieux pour les solutions électrolytiques utilisées dans la variation du rapport molaire Red : Ox

Rapport molaire Red : Ox	Couple A		Couple B	
	Red ¹	Ox ²	Red ¹	Ox ²
				
1 : 0	20 mM (6,9 mg)	----	20 mM (8,3 mg)	----
0 : 1	----	20 mM (10,7 mg) ³ ou 15 mM (8,0 mg) ⁴	----	20 mM (10,7 mg) ³ ou 15 mM (8,0 mg) ⁴
1 : 1	10 mM (3,5 mg)	10 mM (5,4 mg)	10 mM (4,2 mg)	10 mM (5,4 mg)
2 : 1	13,5 mM (4,7 mg)	6,5 mM (3,5 mg)	13,5 mM (5,6 mg)	6,5 mM (3,5 mg)
3 : 1	15 mM (5,2 mg)	5 mM (2,7 mg)	15 mM (6,2 mg)	5 mM (2,7 mg)
MM (g/mol)	173,23	268,28	208,19	268,28

1 : Espèce réduite ; 2 : Espèce oxydée ; 3 : DMF/DMSO avec PTBA ; 4 : EMITFSI

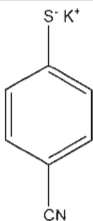
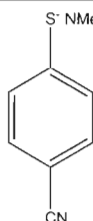
La préparation de ces solutions a été effectuée dans les conditions ambiantes. La dissolution des espèces dans le DMF/DMSO est très facile à ces faibles concentrations. Par contre, les solutions préparées dans le EMITFSI ont dû être chauffées à environ 60°C et passées au bain à ultrasons pendant au moins 45 minutes. La dissolution de la forme disulfure étant la plus problématique dans EMITFSI, la concentration du rapport Red :Ox de 0 :1, soit le disulfure seulement, a dû être abaissée à une concentration maximale de 15 mM. À plus haute concentration, la forme disulfure précipite lorsque la température redescend à celle ambiante. Les solutions ont été analysées dans un maximum de quelques heures après leur préparation afin d'éviter que les échantillons captent l'humidité. Lorsque cela était nécessaire, les solutions électrolytiques ont été conservées dans un petit vial fermé hermétiquement et entouré de Parafilm^{md}. Elles ont ensuite été conservées au congélateur.

Il est important de noter que pour le Tableau 2.1 et les suivants, la notation couple redox A et B sera utilisée afin d'alléger la présentation et ce, même si la forme réduite est la même dans les deux couples. Les deux sels, soit le thiolate de potassium et celui de tétraméthylammonium, ne représentent en fait qu'une seule forme réduite. En effet, l'espèce électroactive de la forme réduite est le thiolate et seul le cation change. Quoique donnant des caractéristiques très différentes aux sels, celui-ci ne participe pas aux phénomènes faradiques. Le couple redox A est constitué du thiolate de potassium et de la forme disulfure correspondante, tandis que le couple redox B implique le thiolate de tétraméthylammonium et sa forme disulfure.

Une fois que les rapports molaires Red :Ox optimaux furent déterminés suite à une analyse par voltampérométrie cyclique, une variation de la concentration des espèces redox, en respectant ces rapports optimaux, a été réalisée. La concentration a été augmentée jusqu'à ce que la solution devienne saturée. Le Tableau 2.2 indique

Tableau 2.2

Masses et concentrations des espèces redox pour les solutions électrolytiques (2 mL) utilisées dans la variation de la concentration du rapport molaire Red : Ox optimal

Rapport molaire Red : Ox	Concentration molaire totale des espèces (mM)	Couple A		Couple B	
		Red	Ox	Red	Ox
		<div><div>S⁻ K⁺</div><div></div><div>CN</div></div>	disulfure	<div><div>S⁻ NMe₄⁺</div><div></div><div>CN</div></div>	disulfure
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA					
1 : 1	20	10 mM (3,5 mg)	10 mM (5,4 mg)	10 mM (4,2 mg)	10 mM (5,4 mg)
	50	25 mM (8,7 mg)	25 mM (13,4 mg)	25 mM (10,4 mg)	25 mM (13,4 mg)
	100	50 mM (17,3 mg)	50 mM (26,8 mg)	50 mM (20,8 mg)	50 mM (26,8 mg)
	250	125 mM (43,3 mg)	125 mM (67,1 mg)	125 mM (52,0 mg)	125 mM (67,1 mg)
	500	250 mM (86,6 mg)	250 mM (134,1 mg)	250 mM (104,1 mg)	250 mM (134,1 mg)
	1 000	----	----	500 mM (208,2 mg)	500 mM (268,3 mg)
EMITFSI					
1 : 1	10	5 mM (1,7 mg)	5 mM (2,7 mg)	5 mM (2,1 mg)	5 mM (2,7 mg)
	15	7,5 mM (2,6 mg)	7,5 mM (4,0 mg)	7,5 mM (3,1 mg)	7,5 mM (4,0 mg)
	20	10 mM (3,5 mg)	10 mM (5,4 mg)	10 mM (4,2 mg)	10 mM (5,4 mg)
3 : 1	20	15 mM (5,2 mg)	5 mM (2,7 mg)	15 mM (6,2 mg)	5 mM (2,7 mg)
	40	----	----	30 mM (12,5 mg)	10 mM (5,4 mg)
	60	----	----	45 mM (18,7 mg)	15 mM (8,0 mg)
	70	----	----	52,5 mM (21,9 mg)	17,5 mM (9,4 mg)

les différentes masses et concentrations analysées lors de cette étude. La solubilité des espèces étant bien différente dans les deux milieux, les concentrations et masses des espèces sont indiquées de façon séparées pour le mélange DMF/DMSO et pour le EMITFSI. De plus, il est à noter que le rapport molaire optimal est différent pour les deux couples redox dans le EMITFSI. Le volume de solution préparée était de 2 mL.

2.5.2 Les gels électrolytiques

Les gels électrolytiques ont été préparés en ajoutant une certaine quantité de polymère, le poly(difluorure de vinylidène) (PVDF, Aldrich, MM \approx 534 000 g/mol), par sa dissolution dans les milieux électrolytiques jugés optimaux. Avant son utilisation, le PVDF, qui est sous forme de poudre, a été séché à l'étuve sous vide à 70°C pendant 12 heures dans le but d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle dans le polymère. Par la suite, le PVDF a été entreposé à l'étuve aux mêmes conditions pour toute la durée de son utilisation. L'emploi du PVDF sous forme de poudre facilite sa manipulation et sa dissolution dans le DMF/DMSO et dans le EMITFSI. Il est important de ne pas chauffer le PVDF au-delà de 70°C, car celui-ci se décompose partiellement et prend alors une couleur brunâtre.

Afin de déterminer la quantité de PVDF permettant d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes, des gels blancs, c'est-à-dire sans dissolution du couple redox, ont été préparés pour les deux milieux électrolytiques. La texture désirée du gel est semblable à celle d'une éponge ou d'un gel à coiffer. Le gel doit être ni trop liquide et coulant, afin d'éviter les fuites, ni trop dur pour ne pas limiter inutilement la mobilité des espèces dans le milieu. Il faut noter qu'un gel trop dur rend aussi la manipulation et son analyse par voltampérométrie cyclique difficile car les électrodes seront moins bien mouillées. À ce stade, un pourcentage de PVDF variant entre 13 et 20% pour le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA présente

les propriétés recherchées. Dans le cas du EMITFSI, le pourcentage maximal de PVDF pouvant être dissous est de 7%. La texture du gel est appropriée quoique légèrement plus liquide que le gel obtenu avec 20% de PVDF dans l'autre milieu. Une quantité de polymère dépassant 7% rend sa dissolution incomplète dans le EMITFSI et le gel prend alors une texture granuleuse.

Le pourcentage optimal de PVDF à ajouter au milieu électrolytique a ensuite été déterminé en utilisant une solution de 25 mM de ferrocène et confirmé avec les milieux électrolytiques jugés optimaux en faisant une analyse par voltampérométrie cyclique qui sera discutée au chapitre V. L'Équation 2.1 indique comment le pourcentage de polymère a été calculé en prenant le rapport de la masse de polymère sur la masse totale du milieu électrolytique et du polymère ajouté :

$$\% \text{ de polymère} = \frac{X}{X + \text{masse du milieu électrolytique}} \times 100 \quad [2.1]$$

où X représente la masse de polymère.

Le Tableau 2.3 indique les milieux électrolytiques jugés optimaux utilisés pour la formation des gels. Tout d'abord, les solutions électrolytiques d'un volume

Tableau 2.3

Rapport Red :Ox et concentration totale optimaux utilisés dans les deux milieux pour les gels électrolytiques avec chaque couple redox

Couple redox	Rapport Red :Ox optimal / concentration totale	
	DMF/DMSO + 200 mM PTBA	EMITFSI
Couple A	1 :1 / 250 mM	1 :1 / 15 mM
Couple B	1 :1 / 500 mM	3 :1 / 60 mM

de 1 mL ont été préparées en dissolvant les espèces réduites et oxydées dans les différents milieux utilisés selon les rapports et les concentrations optimaux décrits dans le Tableau 2.3. La masse de PVDF a ensuite été ajoutée en proportion voulue. Le mélange a été agité à l'aide d'une tige recouverte de Téflon^{md} et chauffé sur une plaque chauffante jusqu'à ce que le PVDF soit bien dissous et que la gélification se fasse. Lorsque le PVDF a été ajouté aux solutions préparées dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, un léger chauffage entre 40 et 50°C a été nécessaire pour obtenir le gel. Dans le cas des solutions préparées dans le EMITFSI, la dissolution du PVDF a été plus difficile et le mélange a dû être chauffé entre 70 et 80°C en maintenant une agitation constante pour avoir une gélification satisfaisante. Le gel a ensuite été immédiatement coulé dans la cellule servant pour son analyse (voir section 2.6.1.2). Les gels ont été analysés dès leur refroidissement à température ambiante afin d'éviter les problèmes d'évaporation de solvant.

2.6 Mesures électrochimiques

2.6.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique très utilisée pour faire l'étude d'espèces électroactives. Cette technique consiste en un balayage de potentiel en fonction du temps pendant lequel le courant est enregistré. Les courants développés au cours d'un balayage peuvent être liés à des transferts de charge faradique ou à des accumulations de charge à l'électrode. En pratique, l'appareil (un potentiostat) fait circuler un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode jusqu'à l'obtention de la différence de potentiel voulue. Il procède de la sorte pour chaque incrément de potentiel en fonction du temps, ce qui crée le balayage de potentiel. Seul le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé; pour y arriver, une électrode de référence est ajoutée au circuit. Ce type de montage utilise trois électrodes, où le

courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode alors que le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il est important de mentionner qu'aucun courant ne passe dans l'électrode de référence car celui-ci modifierait le potentiel de l'électrode qui ne deviendrait alors plus une référence. Un transfert de charge a lieu à l'électrode de travail lorsque la différence de potentiel atteinte correspond au potentiel d'oxydation ou de réduction électrochimique d'une espèce à l'interface électrode/électrolyte; il y a alors apparition d'un courant.

En voltampérométrie cyclique, le potentiel est balayé linéairement entre deux bornes de potentiel, à une certaine vitesse qui est habituellement exprimée en mV/s. Ce balayage donne un signal triangulaire indiquant que la vitesse de balayage est la même à l'aller qu'au retour. La Figure 2.1 montre cette variation de potentiel en fonction du temps entre les bornes E1 et E2 pour un cycle.⁵³ Dans le cas illustré, le potentiel débute à une valeur E1 et augmente jusqu'à la valeur E2 pour ensuite diminuer vers le potentiel E1. Ce cycle peut être répété aussi souvent que le nombre de balayages voulu. Les bornes E1 et E2 sont respectivement appelées borne cathodique et borne anodique, puisque E2 possède une valeur plus positive que E1.

La voltampérométrie cyclique permet de déterminer plusieurs paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que le potentiel standard apparent (E^0), les courants de pics anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), les potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}), la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p), et le coefficient de transfert (α).⁵⁴

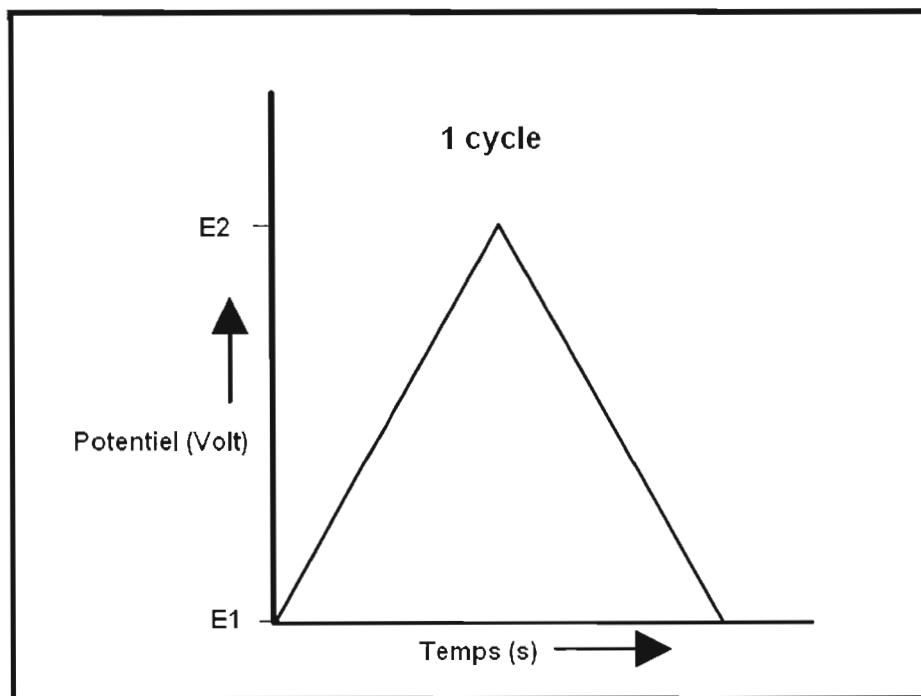


Figure 2.1 Variation du potentiel en fonction du temps lors d'un balayage caractéristique de la voltampérométrie cyclique; un seul cycle est représenté.⁵³

La Figure 2.2 montre l'exemple typique d'un voltampérogramme. Un courant et un potentiel anodique sont associés au processus d'oxydation de l'espèce réduite tandis qu'un courant et un potentiel cathodique sont associés au processus de réduction de l'espèce oxydée. À partir d'un potentiel d'environ -0,15 V, celui-ci est suffisamment anodique pour permettre l'oxydation des espèces réduites en solution. Le courant d'oxydation débutera au point A et augmentera alors rapidement avec le potentiel jusqu'à atteindre le sommet du pic anodique représenté par le point B. À ce sommet correspond le potentiel d'oxydation E_{pa} associé à un courant d'oxydation I_{pa}

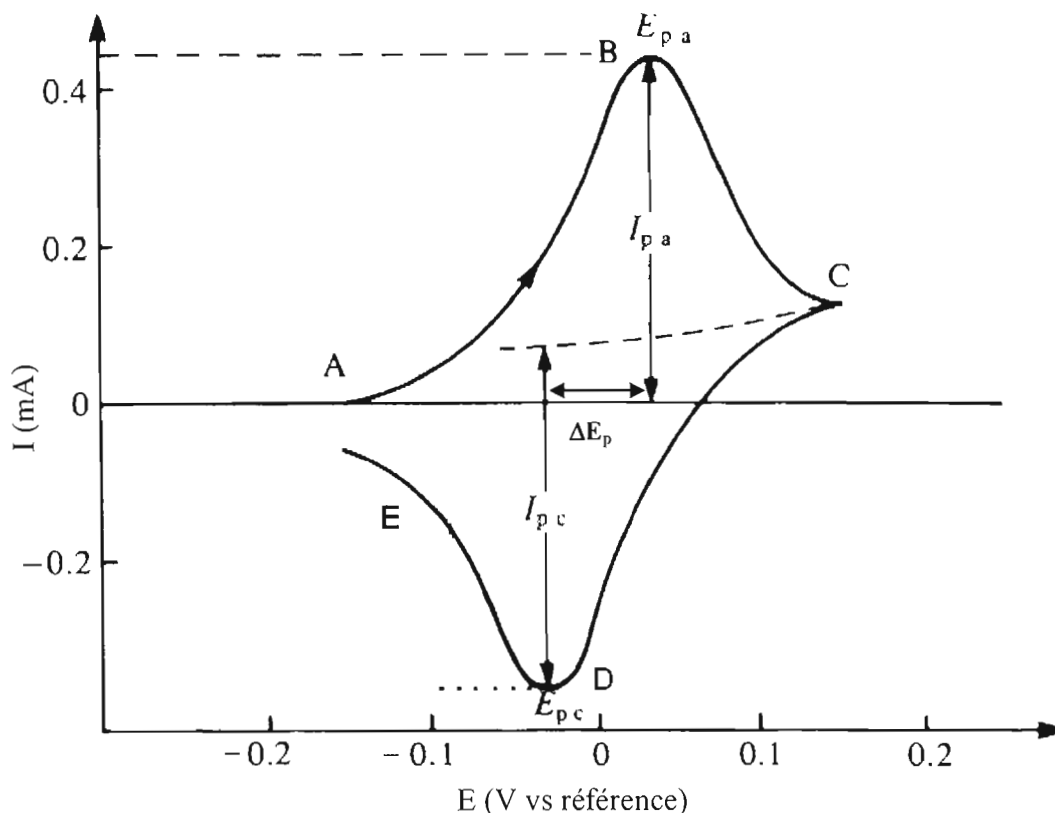


Figure 2.2 Voltampérogramme cyclique typique d'espèces électroactives.⁵⁵

mesuré à partir de la ligne de base. Lorsque ce potentiel E_{pa} est dépassé, le courant associé au processus d'oxydation commence à diminuer. Cette diminution peut être expliquée par le fait que la concentration des espèces réduites à la surface de l'électrode devient suffisamment faible. Si le courant de pic varie proportionnellement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, le courant devient limité par la diffusion des espèces électroactives en solution. La vitesse de transfert d'électrons définira l'allure du pic, particulièrement au-delà du pic. Plus la vitesse de transfert sera lente, plus le pic aura tendance à s'élargir. Lorsque le potentiel qui est balayé revient vers des potentiels plus négatifs, le processus inverse se produit. Un courant de réduction est observé à partir du point C jusqu'à l'atteinte du courant de pic cathodique (I_{pc}), mesuré entre la ligne de base et le sommet du pic au point D; le

sommet du pic indiquera le potentiel de réduction E_{pc} . Le balayage se termine alors au point E correspondant au potentiel de départ avec un courant associé.

Pour un système réversible, le potentiel standard apparent ($E^{0'}$) se situe à mi-chemin entre le potentiel du pic anodique et le potentiel du pic cathodique. Ce potentiel est évalué selon l'Équation 2.2 et représente une caractéristique importante d'un couple redox.

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad [2.2]$$

La différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) est un autre paramètre important :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad [2.3]$$

Ce paramètre renseigne sur le degré de réversibilité électrochimique d'un système, tel que nous le verrons plus loin. Les systèmes électrochimiques sont exprimés selon trois catégories, à savoir les systèmes réversibles, quasi-réversibles et irréversibles. Le paramètre Λ est une mesure quantitative de la réversibilité d'un système :⁵⁵

$$\Lambda = k^0 D^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-\frac{1}{2}} \quad [2.4]$$

où k^0 représente la constante de vitesse hétérogène standard (cm/s), D le coefficient de diffusion des espèces électroactives (lorsque $D_O = D_R = D$, où D_O et D_R sont, respectivement, le coefficient de diffusion (cm^2/s) de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite) et σ est un paramètre donné par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{nF}{RT} \right) v \quad [2.5]$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96 485 C/mol), R la constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T la température absolue (K) et v la vitesse de balayage en potentiel (V/s). Si $D_O \neq D_R$, Λ est plutôt exprimé par l'Équation 2.6 :⁵⁶

$$\Lambda = k^0 \left(D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha \right)^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-\frac{1}{2}} \quad [2.6]$$

Pour un système réversible, $\Lambda \geq 15$. Pour un système quasi-réversible, la valeur se situe entre 15 et $10^{-2(1+\alpha)}$, où α représente la coefficient de transfert de charge, et pour un système irréversible, $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$. Toutefois, dans le cadre de ce travail, il n'a pas été nécessaire de calculer ce paramètre (Λ) puisque le type de réversibilité des systèmes redox était évident. Les différences de réversibilité ont plutôt été évaluées principalement par le paramètre ΔE_p (Équation 2.3) selon les caractéristiques décrites plus bas.

Un couple redox où les espèces échangent rapidement des électrons avec l'électrode de travail est considéré réversible. Un système réversible est aussi appelé un système nernstien.⁵⁶ Celui-ci tient compte de l'équation de Nernst (Équation 2.7) dont le rapport de la concentration des espèces oxydées et réduites à la surface des électrodes (mol/cm³), symbolisée respectivement par $C_O(0,t)$ et $C_R(0,t)$, est contrôlé par le potentiel appliqué E .

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad [2.7]$$

Un système réversible est caractérisé par un ΔE_p de 59 mV par électron échangé à 25°C, tel que décrit par l'Équation 2.8 :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0,059 / n \quad [2.8]$$

Le rapport du courant de pic anodique sur le courant de pic cathodique, $I_{pa}/|I_{pc}|$, est égal à 1. L'intensité des pics augmente avec la vitesse de balayage, mais le potentiel des pics, E_{pa} et E_{pc} ne varie pas. Le courant de pic peut être déterminé à l'aide l'équation de Randles-Sevcik :⁵⁵

$$I_{pc} = -2,69 \times 10^5 \, n^2 A D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* v^{\frac{1}{2}} \quad [2.9]$$

où I_{pc} est le courant du pic cathodique (A), n le nombre d'électrons échangés, A représente l'aire de la surface de l'électrode (cm^2), D_o le coefficient de diffusion de l'espèce oxydée (cm^2/s), C_o^* la concentration de l'espèce oxydée à l'équilibre, là où le champ électrique ne se fait plus sentir (mol/cm^3), et v la vitesse de balayage (V/s).

Dans un système quasi-réversible, le transfert électronique est limité et plus lent que le système réversible. Dans ce cas, le ΔE_p se situe entre 60 mV et environ 300 mV.⁵⁵ La Figure 2.3 compare l'allure d'un voltampérogramme cyclique typique pour un système réversible et un système quasi-réversible. Pour ce dernier système, le rapport des courants de pic $I_{pa}/|I_{pc}|$ est différent de 1. Le potentiel des pics se déplace avec l'augmentation de la vitesse de balayage (ΔE_p devient plus grand) et l'intensité des courants de pic, mesurée pour une même vitesse de balayage, est plus

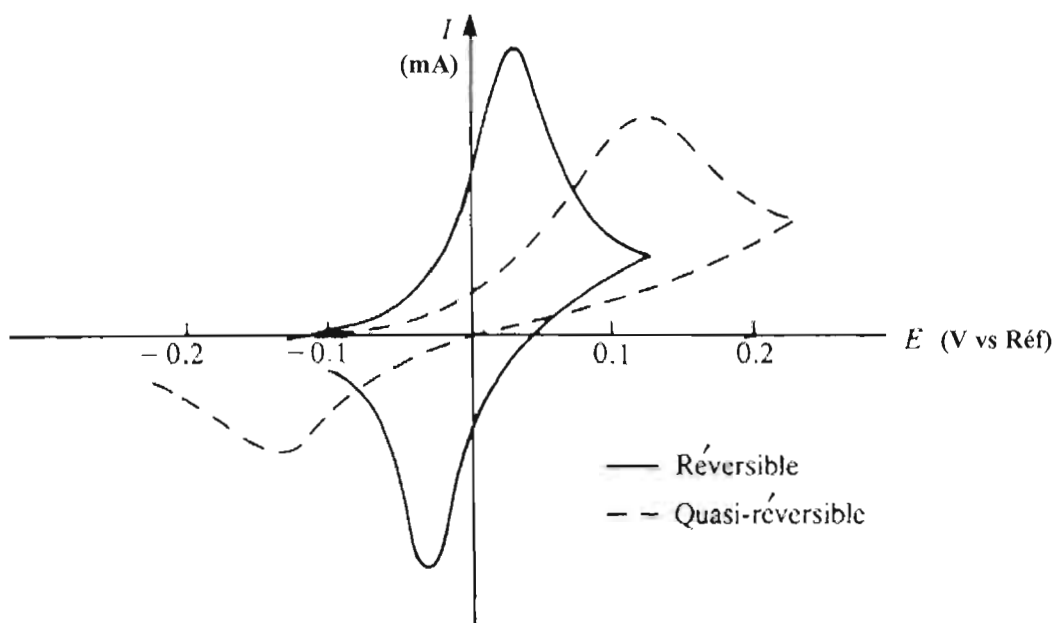


Figure 2.3 Voltampérogrammes cycliques typiques pour un système réversible et un système quasi-réversible.⁵⁴ La littérature ne mentionne pas les systèmes électrochimiques étudiés.

faible. À noter que les équations relatives au courant de pic et au potentiel de ce système sont beaucoup plus complexes que celles correspondant à un système réversible.

Pour un système irréversible, comme le transfert d'électron à la surface de l'électrode est très lent, les pics associés à l'oxydation et à la réduction sont très distancés l'un de l'autre avec un ΔE_p plus grand que 300 mV. De plus, le rapport $I_{pa}/|I_{pc}|$ n'est pas unitaire. Tout comme pour le système quasi-réversible, le potentiel des pics se déplace avec l'augmentation de la vitesse de balayage (ΔE_p devient plus grand) et l'intensité des courants de pic, mesurée pour une même vitesse de balayage, est encore plus faible. Pour un système très irréversible, il arrive parfois que l'espèce produite, par exemple en oxydation, ne soit pas détectée en réduction et ne fasse pas

apparaître de pic au balayage de retour, indiquant que la réaction inverse à celle subie par l'espèce électroactive au balayage d'aller n'a pas eu lieu (Figure 2.4).

Pour un système irréversible, le courant de pic cathodique est donné par l'Équation 2.10 :⁵⁶

$$I_{pc} = -0,227 F A C_O^* k^0 \exp [-\alpha f (E_{pc} - E^0)] \quad [2.10]$$

où α représente le coefficient de transfert de charge et f est un symbole remplaçant F/RT . L'expression $-\alpha f$ est donnée par la pente du graphique de $\ln I_{pc}$ en fonction de $(E_{pc} - E^0)$, déterminé à différentes vitesses de balayage, tandis que l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir k^0 .

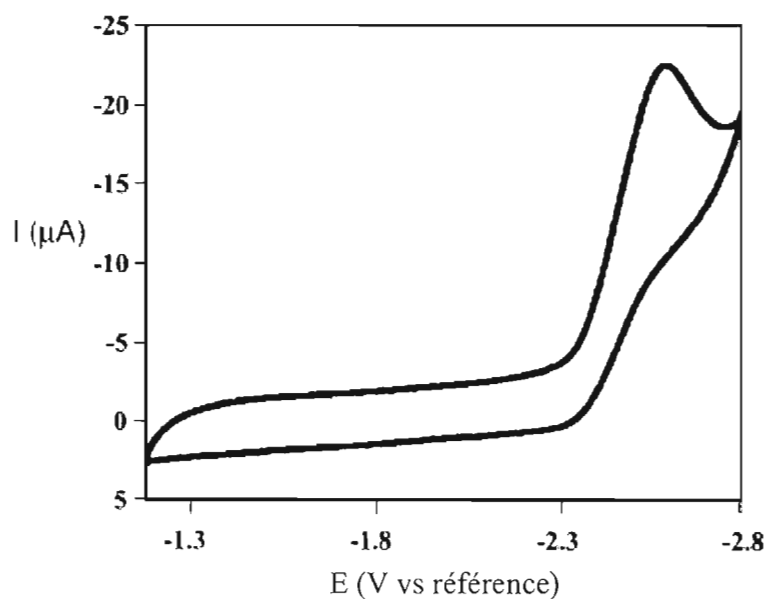


Figure 2.4 Exemple de voltampérogramme cyclique pour un système irréversible.⁵³

Le potentiel du pic associé à un système irréversible est donné par l'Équation 2.11 :⁵⁵

$$E_{pc} = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_o^{\frac{1}{2}}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad [2.11]$$

La voltampérométrie cyclique est une technique très utile pour comprendre le comportement électrochimique des espèces constituant les couples redox étudiés dans ce travail. À partir des voltampérogrammes cycliques, les paramètres I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , $E^{0'}$ et ΔE_p seront déterminés.

2.6.1.1 Montage électrochimique pour les électrolytes liquides

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un multipotentiostat de marque Solartron modèle 1470 assurant le balayage de la plage de potentiel voulue. Les logiciels d'acquisition et d'analyse des données, respectivement CorrWare et CorrView version 2.0, ont servi d'interface informatique avec un système d'exploitation Windows. Une petite cellule en verre comportant trois ouvertures, fabriquée pour les besoins du laboratoire, permet l'analyse de petits volumes de solution d'environ 1 mL. Ces ouvertures permettent de positionner les trois électrodes nécessaires suivantes :

-T : une macroélectrode de travail faite de platine (Pt) (Bioanalytical Systems, MF-2013), dont l'aire est de $0,02 \text{ cm}^2$, ou de carbone vitreux (GC) (Bioanalytical Systems, MF-2012), dont la surface exposée est de $0,0707 \text{ cm}^2$.

-R : une électrode de référence, étant plutôt une pseudo-référence, constituée d'un fil d'argent (pureté de 99,9%, Acros Organics) d'un diamètre de 0,5 mm et d'une longueur de 10 cm.

-A : une électrode auxiliaire constituée d'une plaque de platine (pureté de 99,9%, Aldrich) d'une surface exposée de 1 cm^2 et d'une épaisseur de 0,1 mm.

La Figure 2.5 montre le montage de la cellule utilisée pour les mesures électrochimiques des électrolytes liquides.

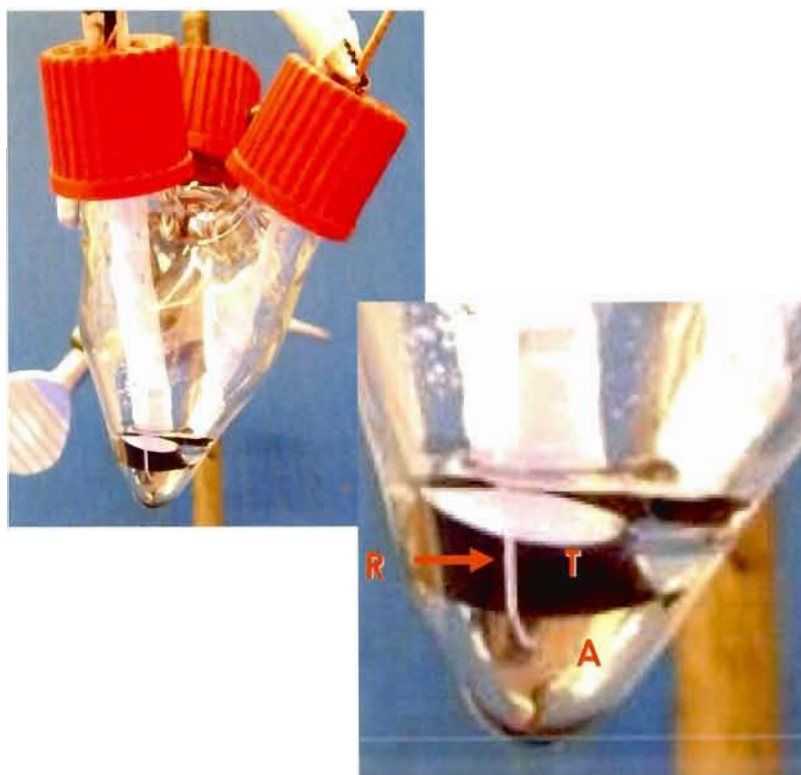


Figure 2.5 Montage utilisé pour les mesures électrochimiques des électrolytes liquides : **T** est l'électrode de travail (Pt ou GC); **R** est l'électrode de référence (pseudo-référence) (Ag); **A** est l'électrode auxiliaire (Pt). GC désigne l'électrode de carbone vitreux.

L'électrode de travail de platine ou de carbone vitreux a été préalablement polie durant 3 minutes à l'aide d'un papier à polir fait de nylon (Buehler) et d'une pâte de diamant (METADI II, 1 μm , Buehler), rincée à l'eau nanopure, puis passée au bain à ultrasons durant 10 minutes afin d'enlever toute particule à la surface de l'électrode. L'électrode a ensuite été placée à l'étuve à 110°C pendant 10 minutes afin d'éliminer les traces d'eau avant son utilisation. L'électrode de référence, qui est un fil d'argent (pseudo-référence), a été polie avec un papier abrasif (Carbimet Paper Disc, P1200, Buehler) pour éliminer sa couche d'oxyde. La référence a été placée le plus près possible, sans contact, de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique lors des mesures. La plaque de platine servant d'électrode auxiliaire a été chauffée à la flamme pendant environ 30 secondes afin d'éliminer toute substance organique pouvant être adsorbée à sa surface. Un polissage à la pâte de diamant a aussi été effectué tous les deux mois afin d'enlever l'éventuelle couche d'oxyde. La surface de cette électrode exposée à la solution était d'environ 1 cm^2 ; cette surface doit être au moins dix fois plus grande que celle de l'électrode de travail afin de ne pas limiter le courant.

Une fois les électrodes installées dans la cellule, la solution y fut introduite. De l'argon a été barboté dans la solution pendant 10 minutes afin d'éliminer l'oxygène dissous. La cellule est demeurée sous atmosphère d'argon durant les analyses. Il est important de s'assurer qu'il n'y ait pas de bulle d'air à la surface des électrodes avant de prendre les mesures, car l'aire disponible des électrodes serait faussée et les mesures affectées. De plus, cela créerait une résistance importante dans le système étudié.

Le balayage des potentiels pour les formes réduites (thiolates : **4**, **5**, **6** et **7**) débute tout d'abord en circuit ouvert puis vers les potentiels anodiques pour revenir vers les potentiels cathodiques et se terminer au potentiel en circuit ouvert. Le

balayage des potentiels pour la forme disulfure **8** s'est fait en sens inverse, c'est-à-dire en débutant le balayage des potentiels en circuit ouvert puis vers les potentiels cathodiques pour ensuite revenir vers les potentiels anodiques et se terminer de nouveau au potentiel en circuit ouvert. Pour les voltampérogrammes cycliques, les vitesses de balayage utilisées étaient de 10, 20, 50, 100 et 200 mV/s. Pour chacune de ces vitesses, le nombre de cycles enregistrés variait de 5 à 15 dépendant de la stabilité du milieu électrolytique.

2.6.1.2 Montage électrochimique pour les électrolytes gels

Les mesures électrochimiques concernant les électrolytes gels ont nécessité une cellule et des électrodes différentes. Le gel, une fois formé, était coulé à chaud dans une cellule en polytétrafluoroéthylène (PTFE), mieux connu sous le nom de Téflon^{md}, qui a été fabriquée pour les besoins du laboratoire. La Figure 2.6 présente le montage utilisé pour les mesures électrochimiques des gels électrolytiques.

Les plaques de platine servant d'électrodes de travail et auxiliaire ont été polies à la main avec de la pâte de diamant et un feutre de polissage. Après avoir été rincées et passées au bain à ultrasons dans de l'eau nanopure, les électrodes ont subi un chauffage à la flamme afin d'éliminer toute impureté organique pouvant être adsorbée à leur surface. L'électrode de travail d'une surface de $1,14 \text{ cm}^2$ a été réduite à $0,04 \text{ cm}^2$ en y apposant une pellicule de Parafilm^{md} dans laquelle un petit carré de $0,2 \text{ cm}$ par $0,2 \text{ cm}$ fut découpé. Cette réduction de la surface assure que l'électrode de travail ait une superficie au moins dix fois inférieure à celle de l'électrode auxiliaire dont la surface exposée est de $0,95 \text{ cm}^2$. Le fil d'argent servant de référence est le même et fut poli de la même façon que pour les mesures reliées aux électrolytes liquides. Le fil de cuivre servant de contact électrique à l'électrode de

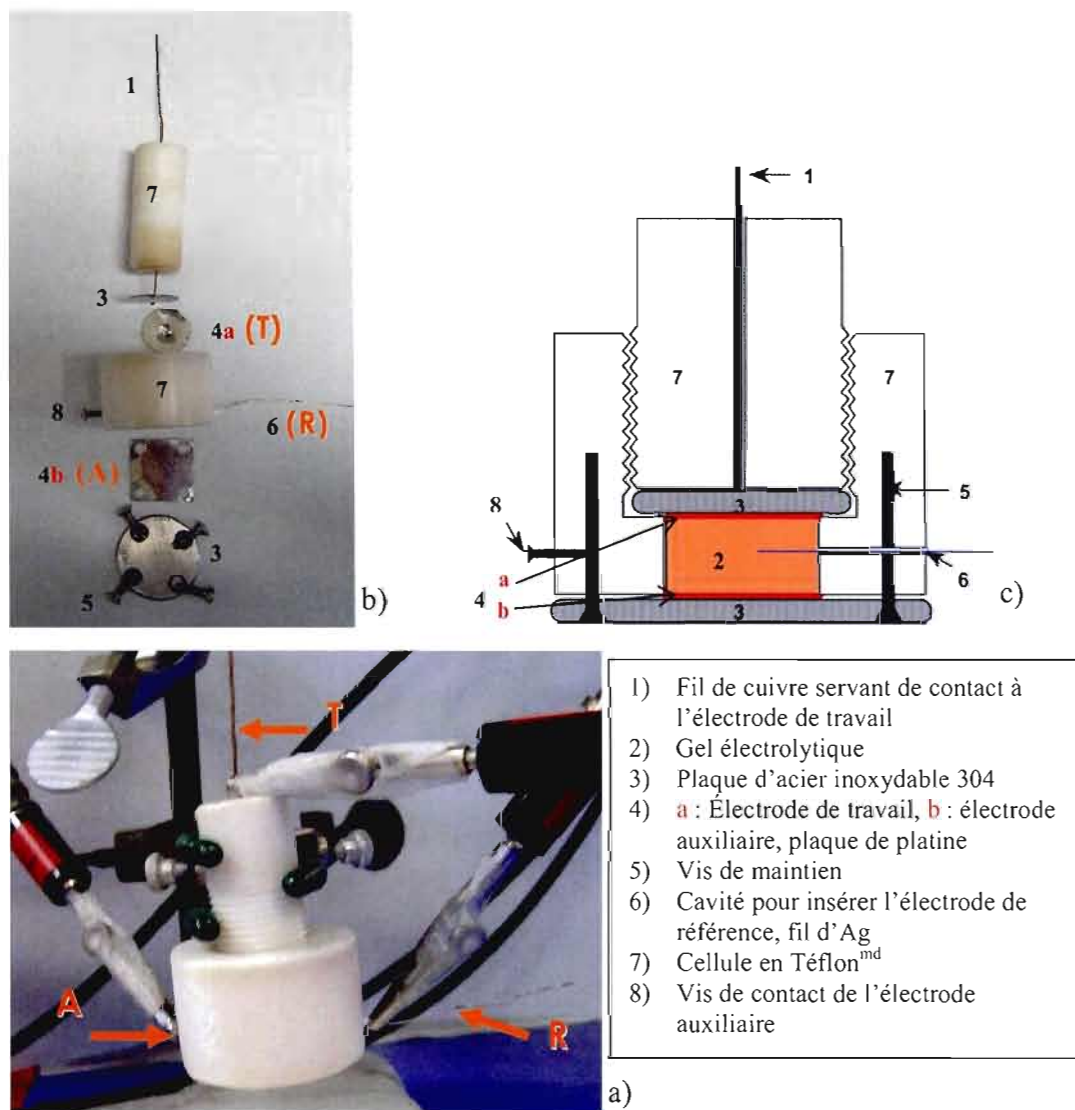


Figure 2.6 a) Montage utilisé pour les mesures électrochimiques des électrolytes gels: **T** est l'électrode de travail (Pt); **R** est l'électrode de référence (pseudo-référence) (Ag); **A** est l'électrode auxiliaire (Pt); b) vue éclatée de la cellule; c) schéma de la cellule assemblée.

travail a été trempé quelques secondes dans de l'acide nitrique 6 M afin d'éliminer la couche d'oxyde à sa surface, puis rincé à l'eau. Une fois la cellule assemblée, celle-ci a été laissée reposer pendant 15 minutes afin de s'assurer que sa température revenait à celle ambiante (22°C).

2.6.1.3 Référenciation du fil d'argent (pseudo-référence) avec le ferrocène

Tel que mentionné précédemment, le fil d'argent utilisé comme électrode de référence est en fait une pseudo-référence. En effet, son potentiel peut changer suivant le milieu électrolytique dans lequel il baigne. Ainsi, le fil d'argent n'a pas un potentiel fixe par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH). Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature, il est souvent nécessaire de ramener les potentiels observés en fonction de l'ENH (0 V) qui est la référence présentée dans la majorité des ouvrages consultés. De plus, dans la section Introduction, les potentiels standards apparents souhaités pour les couples redox ont été exprimés par rapport à cette référence. Afin de connaître précisément le potentiel du fil d'argent par rapport à l'ENH, le ferrocène a été utilisé puisque le potentiel redox du couple ferrocène (Fc)/ferrocenium (Fc^+) versus l'ENH est bien connu dans divers milieux et que ce couple est considéré réversible à une électrode de platine.

i. Référenciation dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA

Tout d'abord, une solution de 25 mM de ferrocène a été préparée en dissolvant 23 mg dans 5 mL du mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Le potentiel redox du couple Fc/Fc^+ est de +0,72 V vs ENH dans DMF et de +0,67 V dans le DMSO.⁵⁷ Puisqu'un mélange DMF/DMSO: 60/40 (v/v) a été utilisé comme solvant, le potentiel redox du couple Fc/Fc^+ dans ce milieu a été considéré égal à +0,70 V vs ENH. En enregistrant le voltampérogramme cyclique de la solution de ferrocène à une électrode de platine à une vitesse de balayage de 50 mV/s en utilisant le fil d'argent comme référence, le potentiel redox observé est de 0,556 V vs Ag (Figure 2.7a). En utilisant l'Équation 2.12, il sera possible de ramener le potentiel du fil d'argent par rapport à l'ENH :

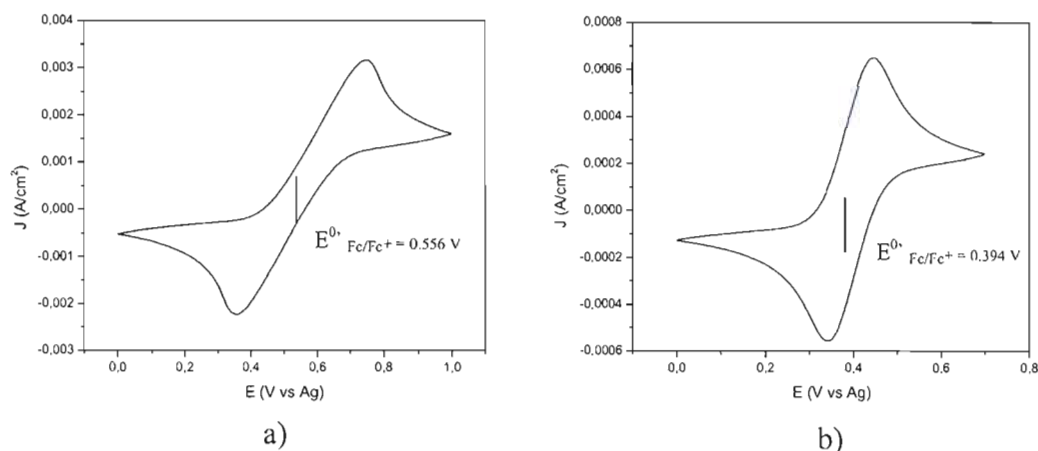


Figure 2.7 Voltampérogramme cyclique d'une solution de ferrocène à une électrode de platine à une vitesse de balayage de 50 mV/s : a) 25 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et b) 15 mM dans EMITFSI.

$$E^{0'}_{Fc/Fc^+ \text{ vs ENH}} - E^{0'}_{Fc/Fc^+ \text{ vs Ag}} = E_{Ag \text{ vs ENH}} \quad [2.12]$$

Le potentiel du fil d'argent versus l'électrode normale d'hydrogène est donc de +0,144 V. Ainsi, il faudra ajouter 0,144 V aux potentiels mesurés lors des expériences de voltampérométrie cyclique afin de les exprimer en fonction de l'ENH.

ii. Référenciation dans EMITFSI

Une solution de 15 mM de ferrocène a été préparée en dissolvant 4,2 mg dans 1,5 mL de EMITFSI. La concentration du ferrocène a été diminuée dû à sa difficulté de solubilisation dans ce liquide ionique. Le potentiel redox du couple Fc/Fc^+ par rapport à l'ENH n'est malheureusement pas connu dans EMITFSI. Ce potentiel a donc été vérifié avec une autre électrode de référence, soit celle de $AgCF_3SO_3$ 0,1 M : le potentiel redox répertorié est de - 0,428 V vs $AgCF_3SO_3$.⁵⁸ À noter que cette électrode de référence a été fabriquée au laboratoire en dissolvant 104 mg de $AgCF_3SO_3$ dans 4 mL de EMITFSI pour une concentration de 0,1 M. 1,5 mL de cette

solution a été placée dans un tube en verre de type Vycor^{md} et dans laquelle baigne un fil d'argent relié à un contact électrique. L'électrode a été entreposée à la température ambiante dans le reste de la solution de EMITFSI. Le potentiel redox du couple Fc/Fc^+ dans EMITFSI a été mesuré égal à - 0,427 V vs AgCF_3SO_3 0,1 M. Cette mesure servait à vérifier que le couple Fc/Fc^+ avait un potentiel fiable et connu dans le EMITFSI. En enregistrant le voltampérogramme cyclique de la solution de ferrocène 15 mM à une électrode de platine à une vitesse de balayage de 50 mV/s, en utilisant le fil d'argent comme référence, le potentiel redox observé est de 0,394 V (Figure 2.7b). Puisque le potentiel redox vs l'ENH du couple Fc/Fc^+ dans ce milieu n'est pas connu de la littérature, une règle de comparaison a été utilisée pour référencer le fil d'argent par rapport à l'ENH en se servant du potentiel redox du couple Fc/Fc^+ dans les deux milieux (DMF/DMSO et EMITFSI). Puisque le potentiel redox du couple Fc/Fc^+ dans EMITFSI est de 0,162 V inférieur au potentiel redox dans le DMF/DMSO (0,394 V- 0,556 V), nous supposons que le fil d'argent a cette diminution de potentiel dans le EMITFSI par rapport à celui mesuré dans le DMF/DMSO (0,144 V- 0,162 V). En utilisant l'Équation 2.13, le potentiel du fil d'argent a été estimé par rapport à l'ENH :

$$E^{\text{Ox}}_{\text{Fc}/\text{Fc}^+ (\text{EMITFSI})} - E^{\text{Ox}}_{\text{Fc}/\text{Fc}^+ (\text{DMF/DMSO})} + E_{\text{Ag vs ENH (DMF/DMSO)}} = E_{\text{Ag vs ENH (EMITFSI)}} \quad [2.13]$$

Le potentiel du fil d'argent versus l'électrode normale d'hydrogène dans le EMITFSI est donc de - 0,018 V. Il faudra donc soustraire 0,018 V aux potentiels mesurés lors des expériences de voltampérométrie cyclique afin de les exprimer en fonction de l'ENH.

2.6.2 Chronoampérométrie à simple saut de potentiel

La chronoampérométrie est une technique qui a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion des espèces électroactives. La voltampérométrie cyclique a d'abord permis de connaître le potentiel à partir duquel débute la réduction de l'espèce oxydée et l'oxydation de l'espèce réduite. La chronoampérométrie à simple saut de potentiel consiste à appliquer un potentiel E_1 où il n'y a pas de transfert de charge afin d'avoir un courant quasi nul pendant un temps donné t_0 , puis à imposer un saut de potentiel jusqu'à E_2 qui est maintenu constant pendant un temps t (Figure 2.8a). À l'application du potentiel E_2 positif, par exemple, un courant I correspondant à l'oxydation de l'espèce réduite est enregistré. Les espèces électroactives situées près de la surface de l'électrode sont consommées rapidement et, à mesure que le temps s'écoule, le courant diminue (Figure 2.8b). Le courant devient alors limité par la diffusion de ces espèces vers l'électrode. Le courant atteint une valeur presque nulle après un temps t car le processus faradique est extrêmement rapide à ce potentiel E_2 .

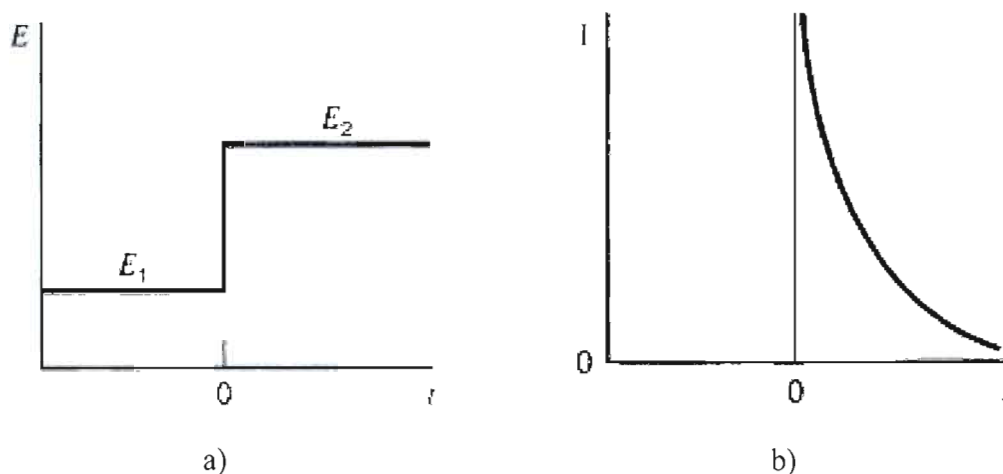


Figure 2.8 Chronoampérométrie à simple saut de potentiel : a) représentation du saut de potentiel appliqué, et b) de la réponse du courant en fonction du temps suite à l'application de ce saut de potentiel.⁵⁶

L'équation de Cottrell permet de calculer le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive en reliant l'intensité du courant I et $t^{-1/2}$:⁵⁶

$$I(t) = \frac{n F A D^{\frac{1}{2}} C^*}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \quad [2.14]$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96 485 C/mol), A la surface de l'électrode (cm²), D le coefficient de diffusion (cm²/s) et C^* la concentration de l'espèce en solution (mol/cm³).

Dans ce travail, la chronoampérométrie a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion des deux formes thiolates **4** et **7** ainsi que de la forme disulfure **8**; une électrode de platine a été employée dans les milieux électrolytiques liquides ($A = 0,02$ cm²) et gels ($A = 0,04$ cm²). La concentration de chacune des espèces dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA était de 20 mM alors que celle des espèces dans EMITFSI était de 15 mM. Les potentiels appliqués et les temps utilisés sont présentés au Tableau 2.4.

Tableau 2.4

Potentiels et temps appliqués lors de la chronoampérométrie à simple saut de potentiel

Espèce	E1 (V)	t_0 (s)	E2 (V)	t (s)
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA				
Thiolate <u>4</u>	0,2	120	1,2	75
Thiolate <u>7</u>	0,0	120	1,2	75
Disulfure <u>8</u>	0,2	120	-1,8	75
EMITFSI				
Thiolate <u>4</u>	0,2	120	1,2	75
Thiolate <u>7</u>	0,1	120	1,2	75
Disulfure <u>8</u>	0,1	120	-1,5	75

2.7 Mesure des propriétés électriques et rhéologiques

2.7.1 Mesure de la conductivité ionique

2.7.1.1 Mesure de la résistance de la solution

La conductivité ionique des solutions électrolytiques ainsi que celle des gels électrolytiques a été obtenue à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Le principe de cette technique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale d'amplitude E_0 au système électrochimique (perturbation) superposée à la tension nominale continue E_s . Cette perturbation est effectuée à une gamme de fréquences f , d'où son appellation de spectroscopie. Un courant de faible amplitude I_0 , superposé au courant continu I_s et déphasé d'un angle Φ par rapport à la

tension, est mesuré.⁵⁹ D'un point de vue expérimental, il est suffisant de mesurer l'impédance d'un système électrochimique en utilisant un signal perturbateur de très faible amplitude tout au long de la caractéristique courant-tension. Les mesures d'impédance sont fondées principalement sur le fait que la relation courant-tension est pratiquement linéaire aux faibles surtensions. L'interprétation s'en trouve facilitée car les équations du modèle qui décrivent le comportement de l'interface électrode/électrolyte peuvent alors être résolues par une relation linéaire. C'est donc l'avantage de travailler près de l'équilibre d'un système.

Il est possible de représenter mathématiquement la tension et le courant par des vecteurs tournants, respectivement \vec{E} et \vec{I} de même origine et de même fréquence angulaire ω , où $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence en Hz, puisque la perturbation est sinusoïdale. En général, les signaux ne sont pas en phase : ainsi, si la tension en fonction du temps vaut $E(t) = E_0 \sin \omega t$, l'expression du courant en fonction du temps est alors de la forme $I(t) = I_0 \sin (\omega t + \Phi)$, Φ représentant le déphasage. Dès lors, les vecteurs qui tournent à la même vitesse font entre eux l'angle de phase Φ (Figure 2.9). On prend un des vecteurs, en général \vec{E} , comme signal de référence et on mesure Φ par rapport à lui.⁵⁹

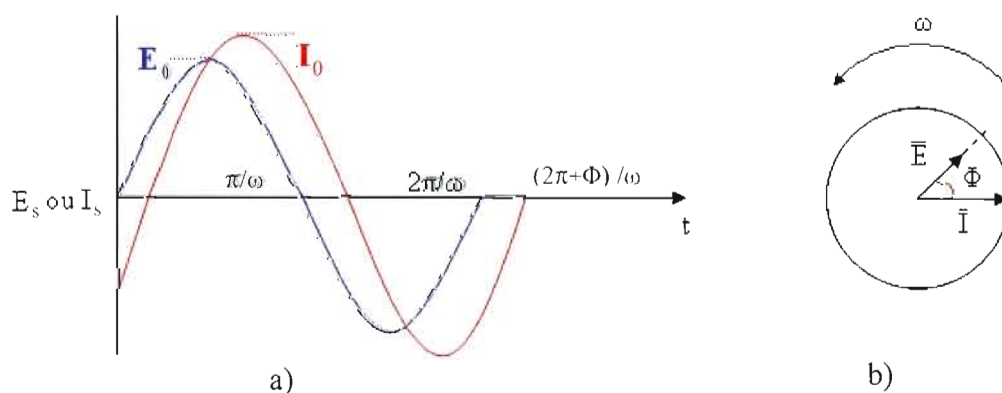


Figure 2.9 Représentation montrant a) la relation entre la tension et le courant sinusoïdal à une fréquence angulaire ω , et b) la relation vectorielle entre le courant et la tension.⁵⁹

Le vecteurs reliant la tension au courant est appelé impédance (Z), tel que $\vec{E} = Z \vec{I}$. L'impédance est égale à $R - j X_c$, où R représente la résistance, $j = \sqrt{-1}$ et X_c est la réactance capacitive égale à $1/\omega c$ où c est une capacité. L'impédance apparaît comme une généralisation de la notion de résistance décrite par la loi d'Ohm. L'impédance est pour un circuit en courant alternatif ce qu'est la résistance pour un circuit en courant continu.

L'impédance est également exprimée comme suit :⁶⁰

$$Z(w) = Z_{Re} - j Z_{Im} \quad [2.15]$$

où Z_{Re} et Z_{Im} symbolisent, respectivement, la partie réelle et la partie imaginaire du vecteur Z . Le module de l'impédance ($|Z|$) et l'angle de déphasage (Φ) sont donnés par les Équations 2.16 et 2.17, respectivement :⁶⁰

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad [2.16]$$

$$\tan \Phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad [2.17]$$

Lors de l'acquisition des données à différentes fréquences, on peut tracer Z_{Im} en fonction de Z_{Re} dans une représentation graphique appelée diagramme de Nyquist (Figure 2.10). Chaque point (Z_{Re} , $-Z_{Im}$) du graphe correspond donc aux mesures à une fréquence donnée.

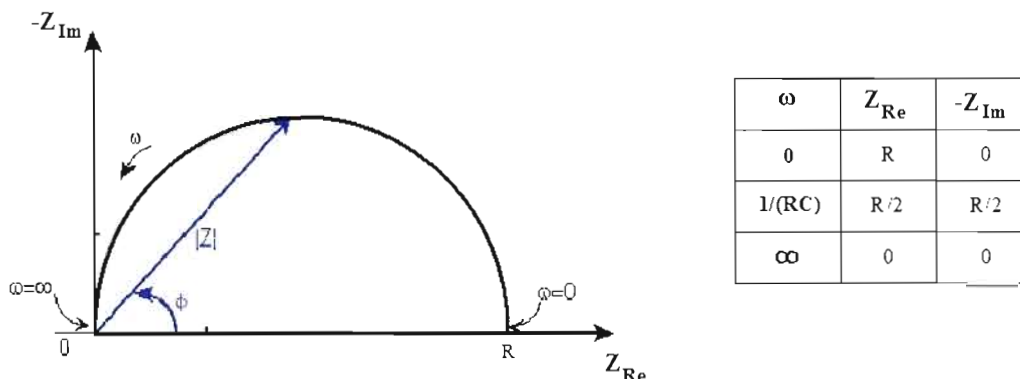


Figure 2.10 Exemple de diagramme de Nyquist.⁵⁹

L'interface électrode/électrolyte est principalement constituée d'une composante faradique, qui est par définition liée à un transfert électronique, et d'une composante capacitive associée à l'établissement de la double couche électrique. Cette double couche illustre l'organisation particulière des ions en solution ainsi que des molécules de solvant. Cette interface peut être représentée par un circuit équivalent tel que celui de Randles illustré à la Figure 2.11. La cellule électrochimique peut être considérée comme une impédance (\bar{E}/\bar{I}) en réponse à une excitation de petite amplitude. Le courant total traversant l'interface correspond alors à la somme des contributions faradiques et capacitives. Sur la Figure 2.11, R_s représente la résistance non compensée de la solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_{ic} est la résistance au transfert de charge et C est la capacité de la double couche électrique. Ce modèle néglige la résistance au transport de masse dans la solution, représentée par l'impédance de Warburg (Z_w).

L'impédance d'une capacité diminue lorsque la fréquence augmente tandis que celle d'une résistance reste constante. Au-delà d'une certaine fréquence, l'impédance associée à la double couche C devient négligeable par rapport à celle de R_{ic} , et à très haute fréquence, cette dernière peut aussi être négligée par rapport à R_s .

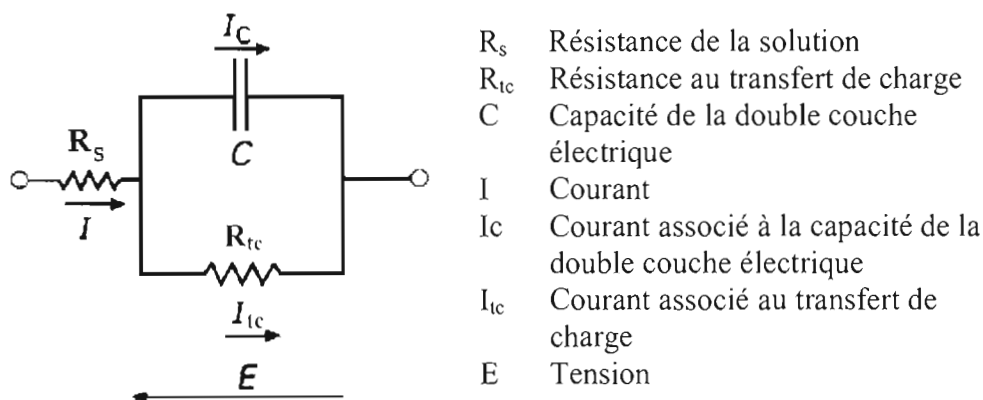


Figure 2.11 Circuit électrique équivalent de Randles d'une cellule électrochimique.⁵⁹

Dès lors il est possible, à très haute fréquence, de ne mesurer que la résistance non compensée de la solution. Cette résistance R_s est déterminée sur le diagramme de Nyquist enregistré (produisant un demi-cercle) et correspond à l'intercept de l'axe des Z_{Re} à très haute fréquence, tel que présenté à la Figure 2.12. Par ailleurs, l'intercept à plus basse fréquence correspond à la somme des résistances, soit $R_s + R_{tc}$.

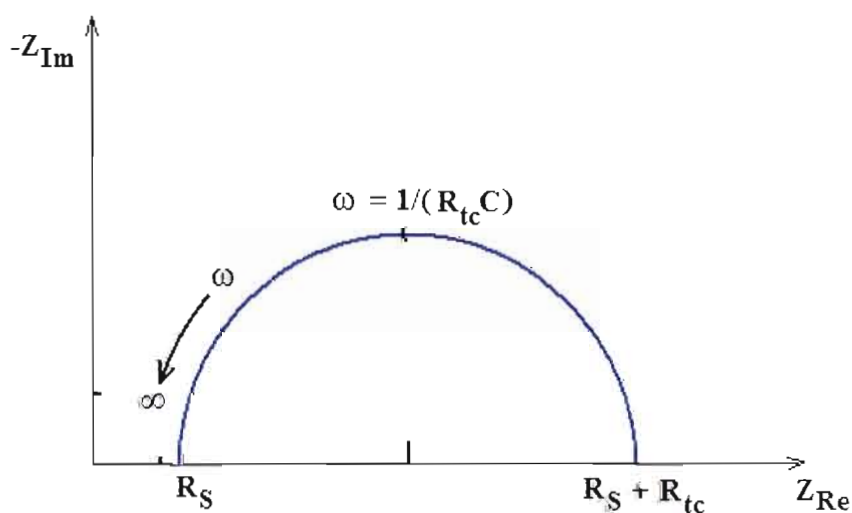


Figure 2.12 Diagramme de Nyquist d'une interface électrode/électrolyte représentée par le circuit électrique équivalent de Randles.⁵⁹

2.7.1.2 Mesure de la conductivité ionique et montage pour les électrolytes liquides

Les mesures de résistance par SIE pour les électrolytes liquides ont été réalisées dans une petite cellule de conductivité (WTW, D82362 Weilheim) de volume inférieur à 1 mL (Figure 2.13). Cette cellule utilise deux électrodes de platine platinisées entre lesquelles la résistance de la solution est mesurée. La constante de cette cellule (k') a été déterminée avant chaque série de mesures, pour un minimum d'une fois par bimestre, en utilisant une solution standard de chlorure de potassium (KCl, Alfa Aesar, 0,117 M, lot : F18S025) dont la conductivité est de 15 000 μmho ou 0,015 S/cm à 25°C. La constante de la cellule se situe autour de 10,3 à 10,5 cm^{-1} . Celle-ci a été obtenue en multipliant la résistance de la solution (R_s), mesurée en ohm, par la conductivité connue de la solution de KCl (σ) en S/cm, selon l'Équation 2.18 :

$$k' = R_s \times \sigma \quad [2.18]$$

Les solutions électrolytiques ont été introduites dans la microcellule à l'aide d'une seringue en évitant la formation de bulles d'air. Une amplitude de signal de 10 mV superposée à une tension nominale de 0 V a été appliquée, avec un balayage en fréquence variant de 1×10^6 Hz à 1 Hz obtenu à l'aide d'un générateur de fréquence (Frequency Response Analyser, Solartron 1255B) relié au multipotentiostat. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés, respectivement, avec les logiciels ZPlot et ZView version 2 sous environnement Windows. La conductivité de la solution a été obtenue à l'aide de l'Équation 2.18 en isolant le paramètre σ . La cellule était thermostatée à l'aide d'un bain (Programmable Temperature Controller, PolyScience, 9112) et les températures suivantes ont été employées : 25, 35, 45, 55, 65 et 75°C.

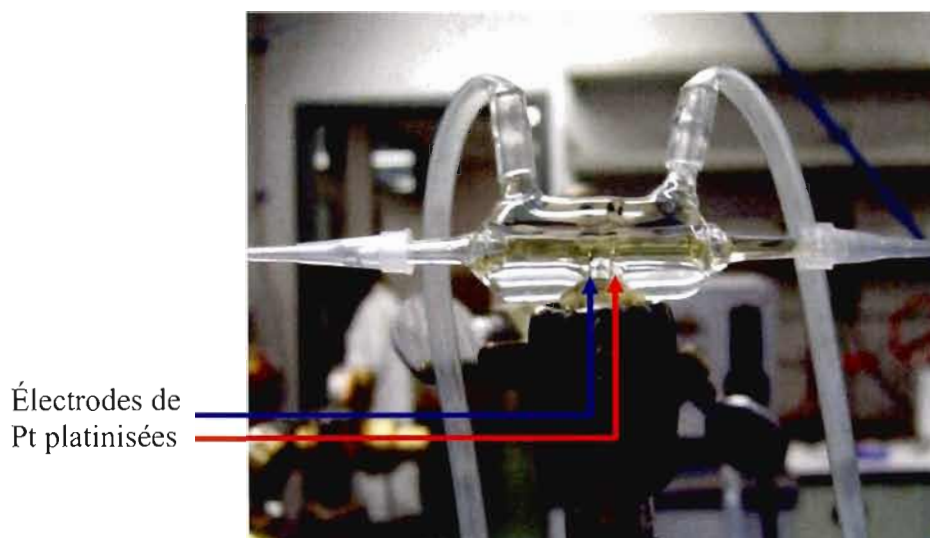


Figure 2.13 Microcellule de conductivité utilisée pour les électrolytes liquides.

2.7.1.3 Mesure de la conductivité ionique et montage pour les électrolytes gels

Pour les mesures de conductivité des électrolytes gels, la cellule en Téflon^{md} décrite à la Figure 2.6 pour les mesures électrochimiques a été utilisée. Les gels ayant été coulés chauds ont été refroidis jusqu'à la température ambiante avant les mesures. Les électrodes utilisées sont des plaques de platine de surface exposée de $0,95 \text{ cm}^2$. Le polissage de ces électrodes est identique à celui décrit à la section 2.6.1.2; l'épaisseur du gel dans la cellule est de 0,4 cm. La constante de cellule (k'), égale à $0,421 \text{ cm}^{-1}$, a été calculée selon l'Équation 2.19 :

$$k' = l / A \quad [2.19]$$

où l représente l'épaisseur du gel (cm) correspondant à la distance entre les électrodes et A , la surface des électrodes (cm^2). La cellule a été thermostatée à l'aide d'une

calotte chauffante remplie de sable dont la température était contrôlée par un rhéostat (Statco Incorporated, type 3PN 1010). Les températures auxquelles la résistance des gels fut mesurée sont : 25, 35 et 45°C. Des températures supérieures à celles-ci risquaient de déformer la cellule en Téflon^{md} en plus de fournir des spectres d'impédance ininterprétables. Puisque les mesures de résistance ne nécessitent pas d'électrode de référence, un thermocouple (Omega Engineering, HH21, type K) a été placé à l'intérieur du gel par l'orifice 6 (Figure 2.6) afin d'en mesurer la température exacte. Un thermomètre assurait aussi la lecture de la température du bain de sable. La Figure 2.14 montre le montage utilisé pour effectuer les mesures de conductivité des électrolytes gels.

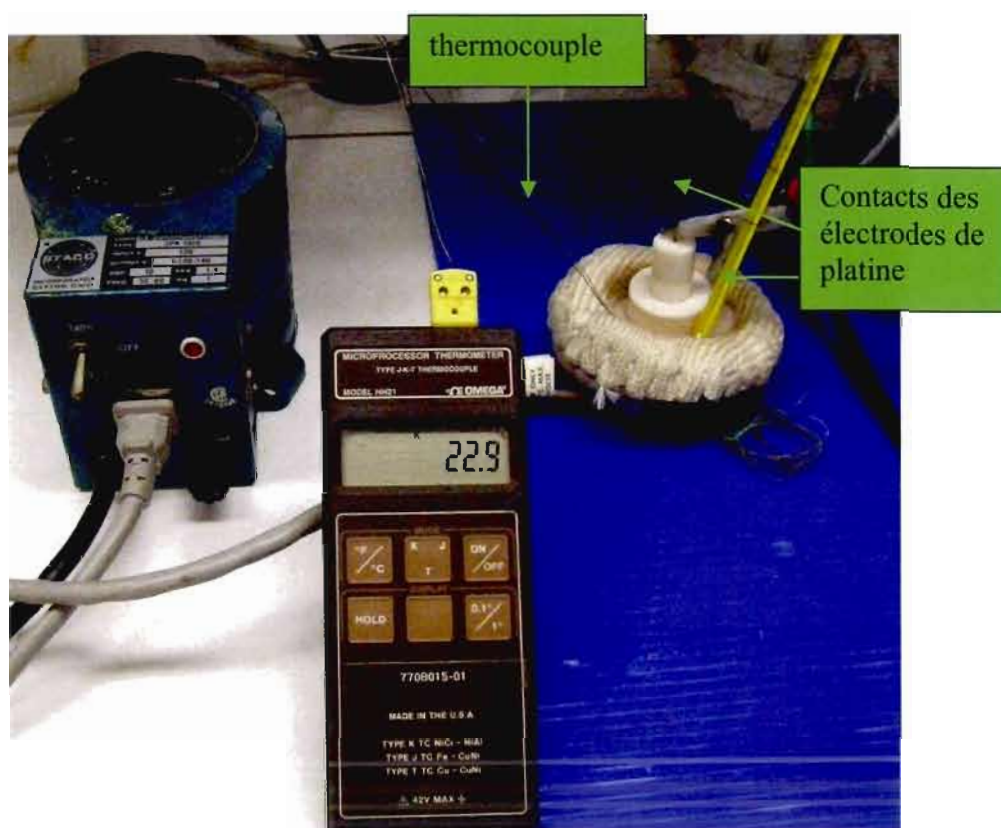


Figure 2.14 Montage utilisé pour mesurer la résistance des électrolytes gels.

2.7.2 Mesure de la viscosité

La viscosité dynamique d'un liquide peut être définie simplement par la résistance qu'offre ce liquide à une force de cisaillement ou de mouvement. Par exemple, l'appareil utilisé au laboratoire pour mesurer la viscosité dynamique est un piston se déplaçant dans une cavité sous l'action d'un champ magnétique en présence du liquide à mesurer. Ce liquide offre une résistance au mouvement du piston et cette résistance est traduite en mesure de viscosité et exprimée en centiPoise (cP) ou en milliPascal seconde (mPa s). La viscosité dynamique exprimée en Poise correspond à une résistance à vaincre d'une dyne (10^{-5} N), unité de force, qui appliquée à une masse d'un gramme, lui communique un accroissement de vitesse de 1 cm/s. Le Poise vaut 1 g/cm s.⁶¹

La viscosité influence la mobilité des espèces. Pour une même espèce électroactive, un milieu très visqueux diminue la mobilité de celle-ci et peut influencer à la baisse la conductivité ionique du milieu pour une même concentration. L'Équation 2.20 montre que la conductivité (σ) est inversement proportionnelle à la viscosité (η_c) de la solution pour une concentration donnée :⁶²

$$\sigma = \frac{v z e F}{6 \pi} \left(\frac{z_+}{r_+} + \frac{|z_-|}{r_-} \right) \frac{C}{\eta_c} \quad [2.20]$$

où $vz = v_+z_+ = v_-z_-$, avec $v_{+/-}$ et $z_{+/-}$ qui représentent respectivement le nombre stoechiométrique et la charge d'un ion donné, e est la charge de l'électron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), F la constante de Faraday (96 485 C/mol), r_+ et r_- représentent le rayon hydrodynamique de l'ion (cm) et η_c est la viscosité de la solution (cP) à la

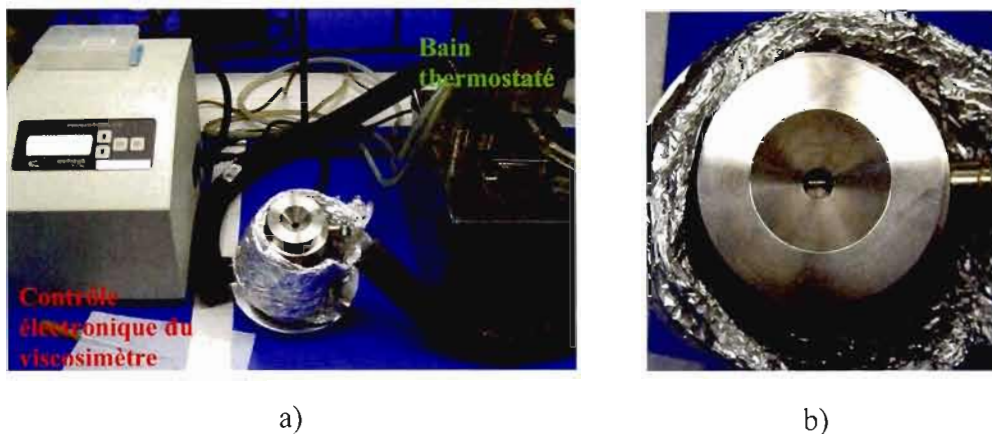


Figure 2.15 a) Viscosimètre utilisé pour mesurer la viscosité des électrolytes liquides et b) chambre électromagnétique du viscosimètre avec piston.

concentration C (mol/cm^3). Il est aussi répertorié que l'augmentation de la concentration des espèces dans le milieu tend généralement à faire augmenter la viscosité de la solution. Cette viscosité du milieu dépend de l'interaction des espèces électroactives entre elles, ainsi que de leurs interactions avec le solvant.⁶³

Les mesures de viscosité ont été obtenues à l'aide d'un viscosimètre électromagnétique (Viscosity Monitoring and Control Electronics, modèle VISCOLab 4000, Cambridge Applied Systems) relié à un bain thermostaté (Haake) (Figure 2.15). La viscosité des électrolytes liquides a été mesurée entre 25 et 75°C par incrément de 10°C. La viscosité très élevée des électrolytes gels n'a pu être mesurée car l'appareil utilisé ne permettait pas d'effectuer des mesures supérieures à 1 000 cP.

2.8 Mesure d'absorbance UV-visible des électrolytes liquides

Les propriétés optiques, dont le domaine d'absorption dans la région UV-visible, ont été déterminées pour les milieux électrolytiques liquides de rapport molaire Red :Ox et de concentration totale optimaux dans les deux milieux pour des longueurs d'onde variant entre 300 et 850 nm. Les domaines d'absorption ont aussi

été vérifiés et comparés avec les mêmes rapports et concentrations optimaux du couple formé du dérivé nitro. Les maxima d'absorbance pour les trois formes thiolates 4, 6 et 7, et la forme disulfure 8, ont aussi été déterminés afin d'utiliser la loi de Beer-Lambert (Équation 2.21), permettant de calculer les coefficients d'absorptivité molaire. Les mesures des spectres d'absorbance ont été effectuées avec un spectromètre UV-visible (Varian, Cary 1E). Une cellule de quartz semi-micro de 1 mL (VWR International) dont le chemin optique est de 1 cm a été utilisée.

Les coefficients d'absorptivité molaire (ϵ exprimé en $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de chacune des espèces thiolates 4, 6, 7 et du disulfure 8 ont été calculés et comparés entre eux en utilisant la loi de Beer-Lambert :⁶⁴

$$A = b \epsilon C \quad [2.21]$$

où A est l'absorbance de la solution, b la longueur du trajet optique (cm) et C la concentration (mol/L). Pour déterminer ϵ , cinq solutions de concentrations variant entre 10^{-3} et 10^{-6} M ont été préparées pour chaque espèce dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Cette dernière analyse n'a pu être faite dans le EMITFSI, car ce solvant absorbe à la frontière du domaine du visible, dû à sa légère coloration jaunâtre, et chevauche le maximum d'absorbance des espèces à analyser.

L'absorbance de chacune des solutions a été mesurée aux différentes longueurs d'onde, préalablement déterminées comme étant d'absorption maximale sur les spectres UV-visible, pour chacune des espèces analysées 4, 6, 7 et 8. Ces mesures d'absorbance ont été effectuées sur un spectrophotomètre (Ultrospec, 100 *pro*). La cellule de quartz décrite précédemment a été réutilisée pour ces mesures.

CHAPITRE III

SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES

3.1 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzènthiol 3

Les espèces désirées constituant le couple redox, soit les deux formes thiolates du 4-cyanobenzènthiol 4 et 7, et la forme disulfure du 4-cyanophényle 8, ont été synthétisées à partir d'un même précurseur de réaction, le 4-cyanobenzènthiol 3. La synthèse de ce précurseur débute à partir d'un produit commercialement disponible, le 4-cyanophénol, et dont les étapes de synthèse sont une adaptation du protocole décrit par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ La Figure 3.1 montre les étapes du schéma de synthèse menant aux espèces qui constituent le couple redox dérivé du 4-cyanobenzènthiol.

Le 4-cyanophénol a d'abord été déprotoné par la base DABCO, afin d'obtenir l'ion phénolate plus réactif que le correspondant phénol. La substitution nucléophile du chlore sur le chlorure de *N,N*-diméthylthiocarbamoyle a conduit à l'intermédiaire *N,N*-diméthylthiocarbamate de *O*-4-cyanophényle 1 avec un rendement de 88%, obtenu après une purification par recristallisation dans l'éthanol. Le point de fusion expérimental de 117°C correspond à celui de la littérature (116-117°C).⁴⁹ Il en va ainsi de tous les signaux du spectre RMN ¹H. L'intermédiaire 1 a ensuite été chauffé sous atmosphère d'argon à 210°C pour obtenir, après un réarrangement quantitatif,

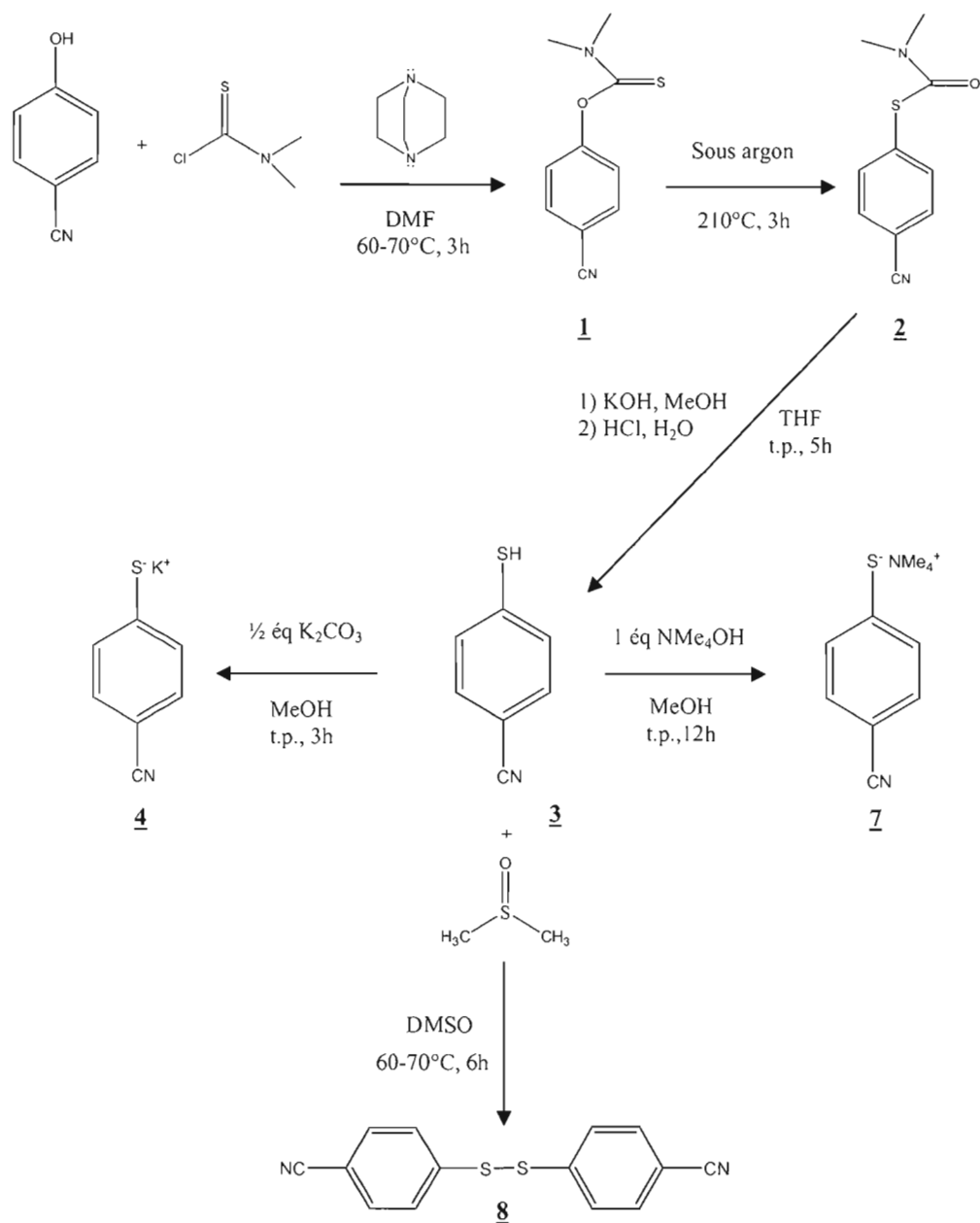


Figure 3.1 Schéma de synthèse global des espèces 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4**, 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** et de la forme disulfure du 4-cyanophényle **8** dérivées du précurseur 4-cyanobenzénethiol **3**.

le *N,N*-diméthylthiocarbamate de *S*-4-cyanophényle 2. Ce réarrangement de Newman-Kwart ^{65, 66} est possible dû au caractère très nucléophile de l'atome de soufre qui effectue une attaque nucléophile intramoléculaire sur le carbone 1 lié à l'oxygène, en passant par un état de transition cyclique à 4 membres.⁶⁷ La formation d'une fonction amide très stable comme groupe sortant dirige la réaction vers ce produit 2 qui est grandement favorisé, tel qu'illustré à la Figure 3.2.

Le point de fusion expérimental de 103°C et le spectre obtenu par RMN ¹H du produit 2 sont en accord avec ceux de Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ L'hydrolyse de ce composé, avec l'hydroxyde de potassium dans le méthanol, a conduit au sel de potassium du 4-cyanobenzènethiol. Les étapes d'extraction de la phase aqueuse, par

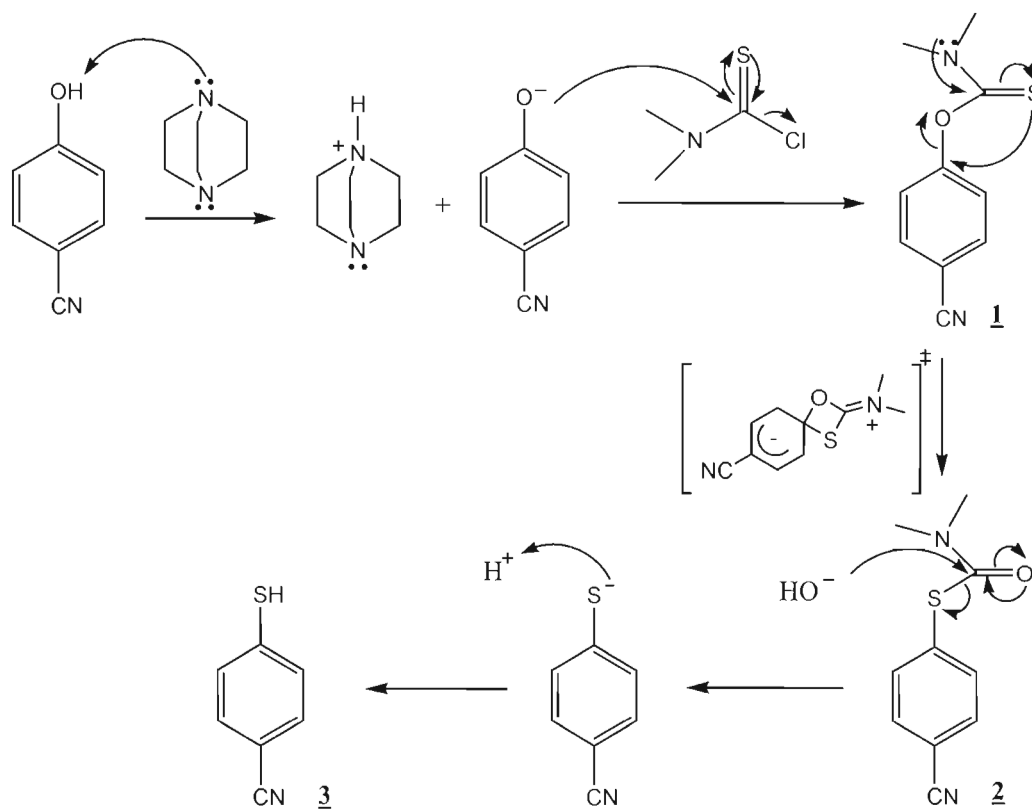
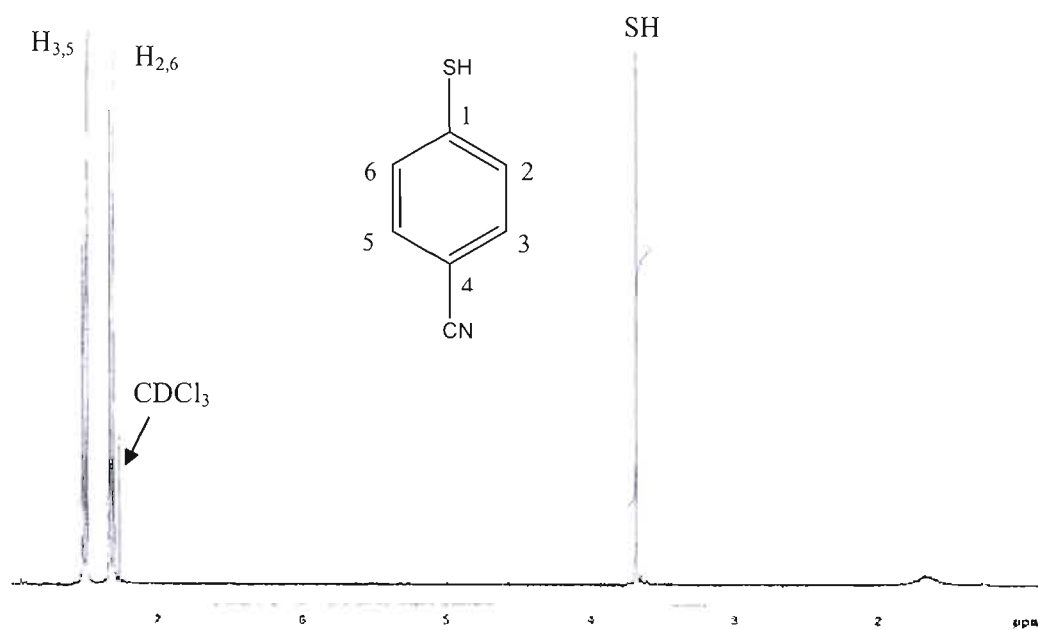
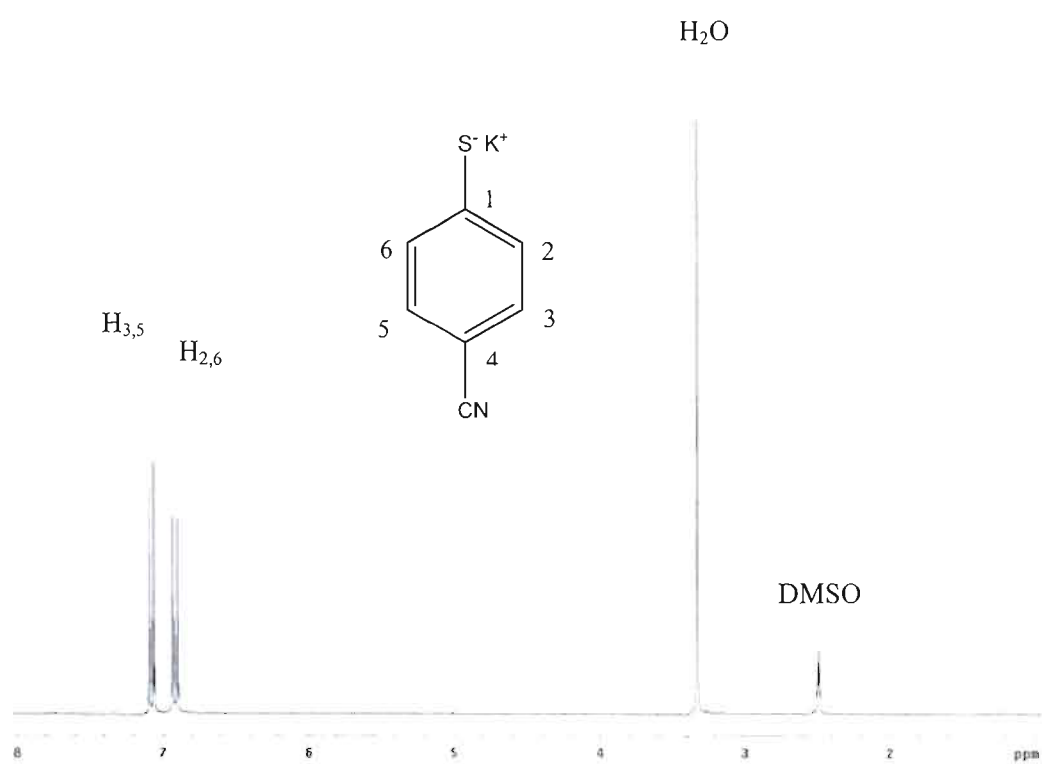


Figure 3.2 Mécanisme de formation du 4-cyanobenzènethiol 3.



a)



b)

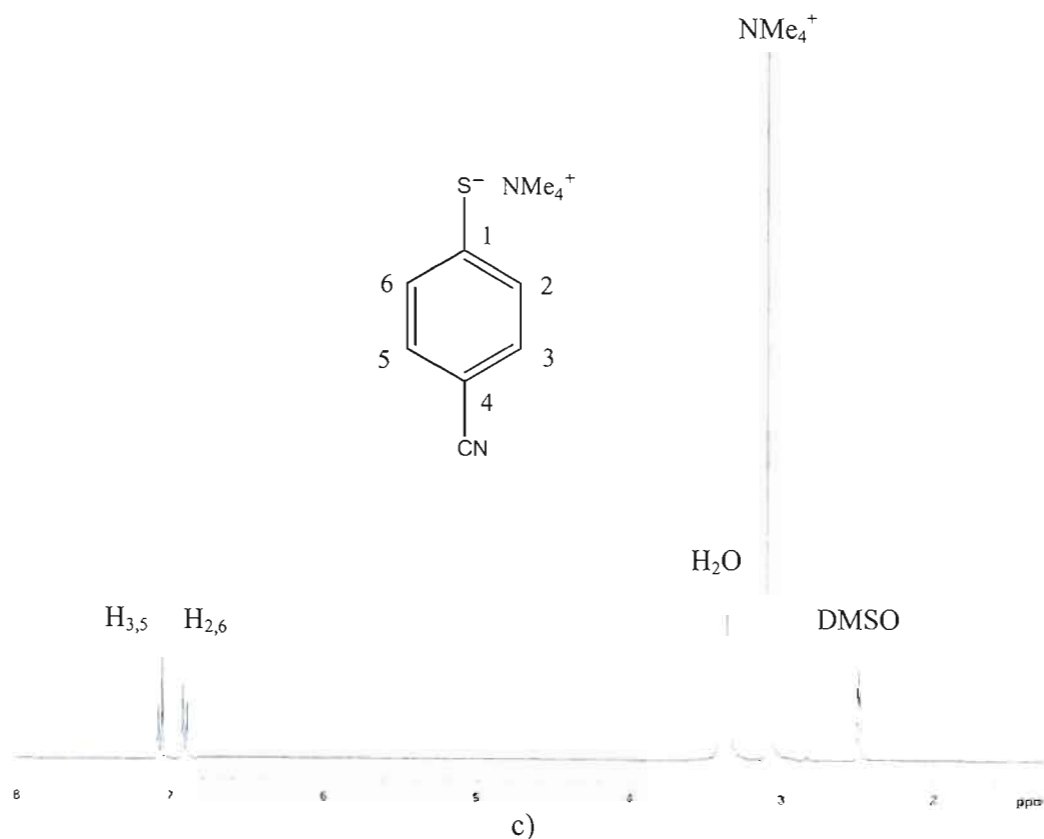
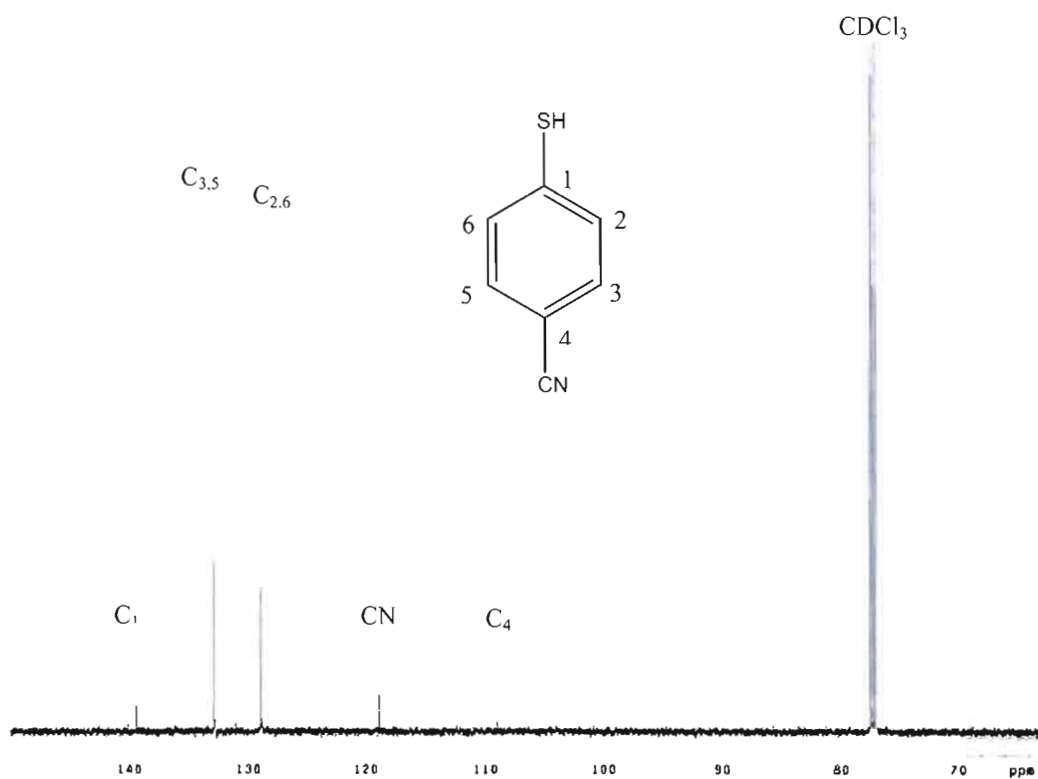
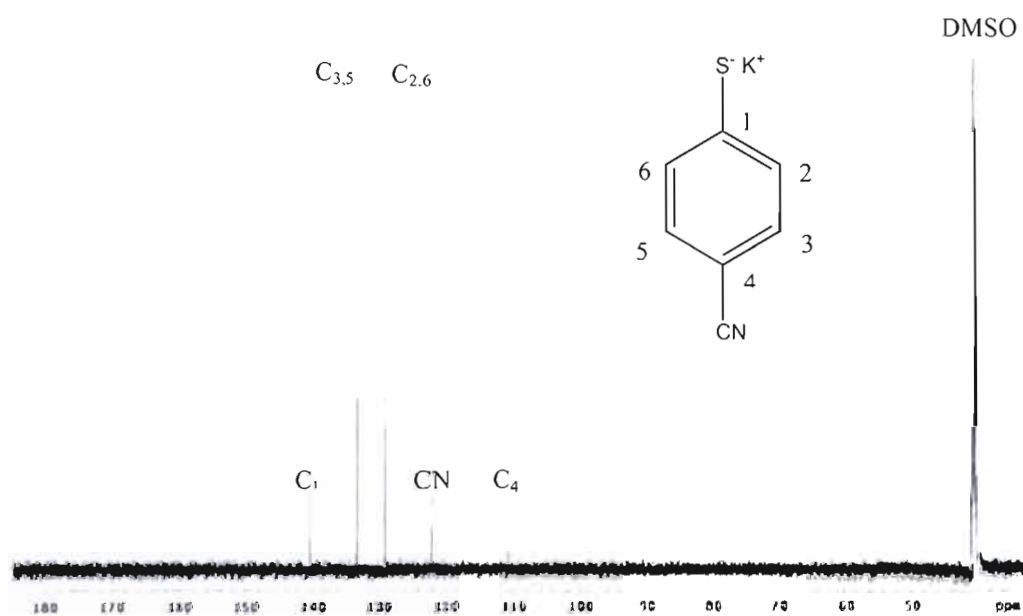


Figure 3.3 Spectres RMN ¹H : a) du 4-cyanobenzénethiol **3** dans CDCl₃, b) du 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4** dans DMSO-d₆ et c) du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** dans DMSO-d₆.

l'éther éthylique et le dichlorométhane, ont permis d'enlever les traces de l'intermédiaire **2** non-hydrolysé. Par la suite, l'acidification avec HCl 6 M jusqu'à pH 2, de la phase aqueuse refroidie sur un bain de glace, fut nécessaire à la précipitation de **3** qui débute à un pH d'environ 5. Le précurseur **3** désiré fut obtenu avec un rendement de 80%, soit très près du rendement rapporté dans la littérature de 81%.⁴⁹ Le produit **3** obtenu, de formule chimique C₇H₅NS, est un solide beige-crème malodorant de masse molaire 135,14 g/mol confirmée par GC-MS avec un ion moléculaire à 135. De plus, le point de fusion mesuré expérimentalement de 48°C, ainsi que les spectres RMN ¹H (Figure 3.3a) et ¹³C (Figure 3.4a), sont conformes à ceux rapportés par DeCollo et Lees.⁵⁰ Les signaux correspondant aux déplacements



a)



b)

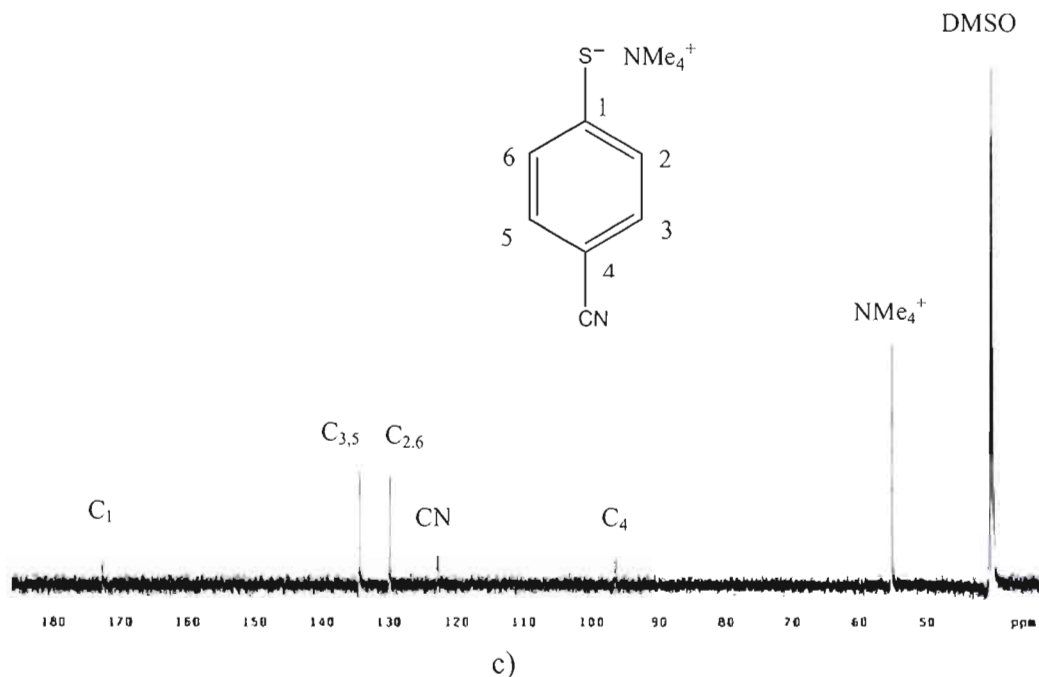


Figure 3.4 Spectres RMN ¹³C : a) du 4-cyanobenzénethiol **3** dans CDCl₃, b) du 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4** dans DMSO-d₆ et c) du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** dans DMSO-d₆.

chimiques de 7,32 et 7,50 ppm, sous forme de doublets apparents, sont ceux correspondant aux protons aromatiques situés sur le cycle benzénique. La constante de couplage de 8,8 Hz est caractéristique d'un couplage de protons en position *ortho* l'un par rapport à l'autre. Le singulet présent à 3,68 ppm et intégrant pour un proton est attribuable au proton de la fonction thiol. Les cinq signaux observables en RMN ¹³C, plutôt que sept, soulignent la présence d'atomes de carbone équivalents, due à la symétrie présente dans la molécule. En spectroscopie infrarouge, une bande d'élongation à 2 537 cm⁻¹ confirme la présence de la fonction thiol (S-H) et celle à 2 225 cm⁻¹ démontre que le groupement cyano (C≡N) est toujours en place malgré une hydrolyse en milieu très alcalin. Les bandes d'élongations se situant entre 3 080 et 3 030 cm⁻¹, attribuables au C-H aromatique, ainsi que celles de 1 592 et 1 487 cm⁻¹

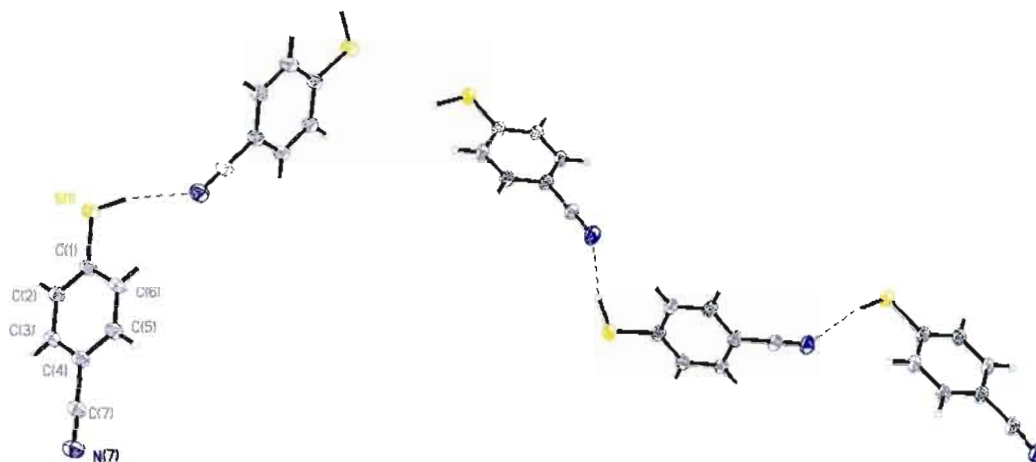


Figure 3.5 Structure cristallographique du 4-cyanobenzénethiol **3** et des ponts hydrogène présents dans la molécule.

(C=C aromatique), confirment la présence du cycle benzénique. Les pics fins et intenses à 586 et 542 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongations de la liaison (C-S).⁶⁸

Afin d'établir la structure du composé **3**, une analyse radiocristallographique a été réalisée à l'Université de Montréal par Mme Francine Bélanger et est illustrée à la Figure 3.5. Les données obtenues en utilisant la radiation du cuivre $K\alpha_1$ de 1,54178 Å ont permis de déterminer que le système cristallin appartient à la classe chirale monoclinique C2/c et démontre que les molécules sont reliées entre elles par des ponts hydrogène entre l'atome d'hydrogène de la fonction thiol et l'atome d'azote de la fonction nitrile.

3.2 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4**

La préparation du sel de potassium s'est faite par une réaction acido-basique avec le précurseur **3**. Le proton de la fonction thiol est presque aussi acide que celui

d'un acide carboxylique puisqu'il possède un pK_a de 4,9.⁵⁰ Il a été démontré par DeCollo et Lees que la valeur du pK_a , pour les thiols aromatiques substitués en *para*, diminue avec l'augmentation de la force du groupement électroattracteur.⁵⁰ Ainsi, l'ajout du groupement cyano en *para* diminue la valeur du pK_a à 4,9 pour le proton d'un thiol aromatique alors qu'elle se situe à 6,6 sans groupement fonctionnel.⁵⁰ Une simple réaction acide-base a donc pu être effectuée en faisant réagir le précurseur **3** avec une base telle que le carbonate de potassium (K_2CO_3). L'avantage d'utiliser le méthanol comme solvant est que le précurseur **3** y est totalement soluble tandis que le K_2CO_3 y est faiblement. L'avancement de la réaction devient facile à surveiller car le carbonate disparaît en se consommant dans le milieu réactionnel avec la neutralisation. Les produits secondaires générés sont facilement éliminables puisque le CO_2 se dissipe sous forme gazeuse et l'eau est éliminée en faisant sécher le produit à l'étuve. Après environ deux heures du mélange réactionnel passé au bain à ultrasons, le K_2CO_3 a disparu et la réaction fut complétée avec un excellent rendement de 96%. Le rinçage à l'éther éthylique du sel blanc obtenu a permis d'éliminer les traces de thiol non réagi pouvant être encore présentes. Cette réaction est présentée dans le schéma global à la Figure 3.1.

Une caractérisation complète de ce produit a été nécessaire puisqu'il n'est pas répertorié dans la littérature. Une décomposition du solide a été observée à une température de 273°C, alors qu'il a commencé à devenir brunâtre sans même qu'on ait pu constater l'apparition de la phase liquide. Un point de décomposition aussi élevé, par rapport au point de fusion du précurseur thiol **3**, peut suggérer d'un composé ionique. De plus, une analyse par spectroscopie d'absorption atomique, faite sur une solution aqueuse de concentration connue en composé **4**, a permis de constater la présence de potassium. La concentration obtenue de cet ion en solution a permis de confirmer que le produit **4** a une pureté supérieure à 99%. Le spectre RMN 1H , effectué dans le DMSO- d_6 (Figure 3.3b), indique deux doublets situés à

6,94 et 7,09 ppm présentant une constante de couplage de 8,5 Hz caractéristique de protons situés en *ortho* l'un par rapport à l'autre. Il faut noter la disparition du singulet correspondant au proton de la fonction thiol, qui est situé à 3,68 ppm sur le spectre du composé **3**, indiquant que la neutralisation est complète. Le blindage observé des protons aromatiques d'une valeur d'environ 0,4 ppm s'explique par l'augmentation de la densité de charge présente sur le soufre et pouvant se délocaliser dans le cycle aromatique à six membres contribuant au courant de cycle des électrons $\pi(\pi)$ formant l'aromaticité. Un singulet très intense est observé à 3,36 ppm, provenant de l'eau qui est présente dans le DMSO- d_6 . Un spectre enregistré du DMSO- d_6 seul a pu confirmer son attribution. Cinq signaux sont également observables en RMN ^{13}C (Figure 3.4b) soulignant la présence d'atomes de carbone équivalents, due à la symétrie présente dans la molécule. Les déplacements chimiques sont sensiblement les mêmes que ceux observés pour le composé **3**. En infrarouge, l'élongation (S-H), situé à 2 537 cm^{-1} et observé pour le composé **3**, disparaît sur le spectre du composé **4** confirmant aussi la neutralisation en accord avec le spectre RMN 1H . Les bandes IR fines et intenses observées sur le spectre de **3** à 586 et 542 cm^{-1} , correspondant aux élongations (C-S), se sont décalées sur celui de **4** vers des fréquences plus élevées, soit 595 et 546 cm^{-1} . La bande d'élongation (C \equiv N) à 2 213 cm^{-1} confirme que la fonction cyano est restée intacte. Le décalage vers des fréquences plus élevées des élongations (C-S) et (C \equiv N) dans le composé **4** peut être attribué à une densité électronique plus élevée lors de la formation du sel.³²

3.3 Synthèse et caractérisation du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7**

La préparation du sel de tétraméthylammonium s'est faite par une neutralisation du proton de la fonction thiol présent sur le précurseur **3**. Un équivalent de **3** a été mis en réaction avec un équivalent d'hydroxyde de tétraméthylammonium en concentration de 25% (m/m), dissous dans le méthanol et

disponible commercialement. Les réactifs étant tous solubles dans le méthanol, il a suffi d'agiter le mélange pendant 12 heures pour assurer une neutralisation complète. Le lavage à l'éther éthylique du produit sec a permis d'enlever les traces de thiol n'ayant pas été neutralisé. L'eau générée a été éliminée en séchant bien le produit solide blanc cassé obtenu à l'étuve sous vide. Un rendement de 98% indique que la réaction est pratiquement quantitative.

Le cation organique tétraméthylammonium donne des propriétés physico-chimiques à l'espèce thiolate différentes de celles de l'espèce possédant un cation alcalin. Tout d'abord, un point de fusion de 169°C a été observé et a été confirmé par une analyse DSC. Toutefois, une décomposition du produit survient rapidement après sa fusion, avec un changement de couleur et un dégagement d'odeur. Cette température de fusion est inférieure à la température de décomposition du sel **4** se situant à 273°C. Cette diminution de la température de fusion du thiolate **7** est attendue, en remplaçant un cation alcalin par un cation plus gros et de nature organique, tel que le tétraméthylammonium. La structure de ce produit, encore non-répertorié dans la littérature, a été confirmée, entre autres par la RMN ^1H (Figure 3.3c) et ^{13}C (Figure 3.4c). Les doublets apparents, situés à 6,92 et 7,07 ppm, sont attribuables aux protons aromatiques. Le blindage de ces signaux, par rapport au précurseur **3**, déplace ces doublets dans la même région que ceux observés pour le composé **4**, indiquant que le noyau aromatique est le même pour les deux sels. Le singulet, présent à 3,08 ppm et intégrant pour douze protons, indique la présence des quatre méthyles sur l'amine quaternaire formant le contre-ion. Un large singulet est observé à 3,36 ppm, provenant de l'eau qui est présente dans le DMSO- d_6 .

Le spectre du RMN ^{13}C (Figure 3.4c) indique bien les quatre signaux des carbones aromatiques ainsi que celui du carbone quaternaire du groupement cyano observés sur les spectres des composés **3** et **4**. Les déplacements chimiques du

composé **4** sont très semblables à ceux du composé **3** avec un léger déblindage des signaux de moins de 1 ppm sauf pour le carbone quaternaire du CN et le carbone 4 où un déblindage plus important, d'environ 4 et 2 ppm respectivement, est observé (Figure 3.4a et b). Toutefois, pour le composé **7**, un déblindage marqué à 172,8 ppm du carbone quaternaire 1 est observé, ainsi qu'un blindage du carbone quaternaire 4 à 96,5 ppm (Figure 3.4c). L'écartement de ces signaux, par rapport aux deux autres composés **3** et **4**, suppose une séparation de charge se situant sur certains carbones du cycle aromatique. La taille du cation tétraméthylammonium étant très grande, combinée avec le groupement cyano très électroattracteur, semble avoir induit de nouvelles formes limites de résonance au sein de la molécule. La Figure 3.6 indique les formes limites proposées pour expliquer le déplacement des signaux du spectre RMN ^{13}C du composé **7**.

Le cation de tétraméthylammonium étant très volumineux ne se situerait pas suffisamment près de la charge négative du soufre pour la contre-balancer. Le déblindage du carbone quaternaire 1 à 172,8 ppm, alors qu'il se situe à environ 140 ppm dans les autres spectres de **3** et **4**, est expliqué par la présence d'une charge positive sur ce même carbone afin de contrer celle négative présente sur l'atome de soufre (Figure 3.6A). Afin de limiter la séparation des charges, le soufre partage sa charge négative avec le carbone voisin 1, chargé alors positivement, entraînant un caractère de double liaison entre le soufre et ce carbone (Figure 3.6B). Un bris dans l'aromaticité du cycle à six membres fait ensuite apparaître une charge négative sur le

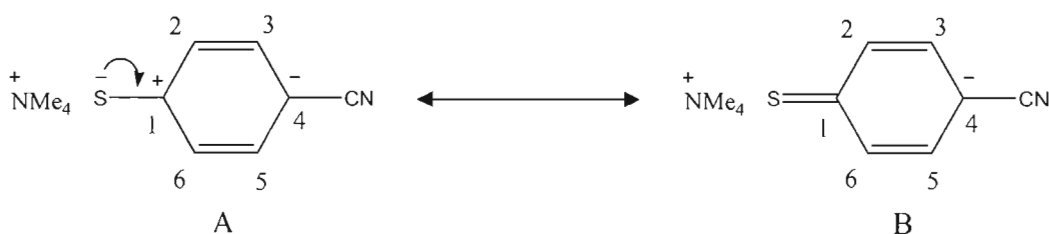


Figure 3.6 Formes limites de résonance majoritaires proposées pour le 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7**.

carbone quaternaire 4, stabilisée par la présence du groupement cyano très électroattracteur. Cette charge négative vient expliquer le blindage du signal du carbone 4, en RMN ^{13}C , à 96,5 ppm (Figure 3.4c), alors que pour les autres spectres de 3 et 4 (Figure 3.4a et b), celui-ci est aux alentours de 110 ppm. Pour ce qui est du spectre infrarouge, les mêmes elongations caractéristiques sont retrouvées comparativement au composé 4. La différence réside dans l'apparition de bandes d'elongations situées à 2 910 et 2 847 cm^{-1} correspondant aux C-H aliphatiques.

3.4 Synthèse et caractérisation du benzénethiolate de potassium 5 et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium 6

La procédure permettant de faire la synthèse de ces sels de potassium est la même que celle permettant d'obtenir le composé 4. Une neutralisation des formes thiols correspondantes, disponibles commercialement, s'est effectuée avec un demi-équivalent d'une base, soit le carbonate de potassium (K_2CO_3) dans le méthanol, telle que décrite à la section 3.2 (Figure 3.7).

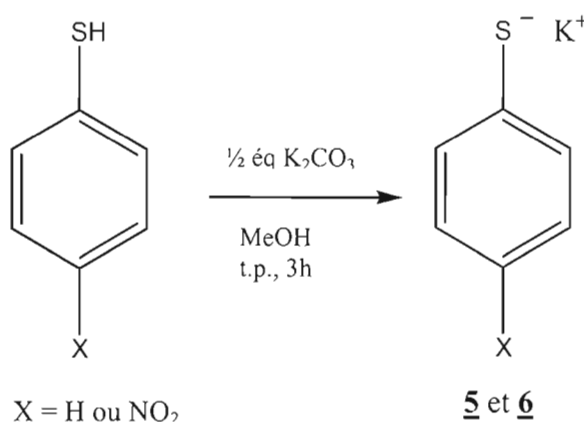


Figure 3.7 Schéma réactionnel pour la préparation du benzénethiolate de potassium 5 et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium 6.

Dans le cas du composé 5, le passage du mélange réactionnel au bain à ultrasons pendant environ trois heures a accéléré la réaction et un solide blanc a été obtenu avec un excellent rendement de 94%. Pour le composé 6, la neutralisation du 4-nitrobenzèthiol a fait passer la solution d'une coloration jaune à rouge très foncé. Le précipité de couleur rouge brique a été obtenu avec 90% de rendement. Ce plus faible rendement pour ce sel peut être expliqué par le grade technique du 4-nitrobenzèthiol, disponible commercialement, dont la pureté est de 80%. La neutralisation devrait être complète, puisque l'acidité de chacun des protons de la fonction thiol est suffisamment élevée vue la valeur des pK_a de 6,6 et de 4,5, respectivement, pour un H et un groupement nitro en *para* du cycle aromatique. La coloration du milieu réactionnel s'est intensifié lors de la formation du thiolate due à la présence du chromophore. Une délocalisation électronique, par effet de résonance, augmente avec la présence d'une charge négative sur l'atome de soufre. Les températures de décomposition observées sont très élevées pour ces composés ioniques, soit de 242°C pour le composé 6 et de 295°C pour le composé 5. Une caractérisation par RMN ^1H , ^{13}C et IRTF a pu mettre en évidence leur structure. Les seuls signaux observés en RMN ^1H sont dans la région des protons aromatiques. La disparition du signal attribué au proton de la fonction thiol confirme la neutralisation. Le spectre de RMN ^{13}C indique les quatre signaux attribuables aux carbones aromatiques des molécules en tenant compte de la symétrie présente. Les composés 5 et 6 n'étant pas connus de la littérature, les signaux RMN ^1H et ^{13}C ont été assignés à l'aide des spectres du *p*-nitrobenzèthiol et du thiophénol, présents dans la base de données spectrales SDBS.⁵¹ Les bandes présentes en infrarouge, du composé 5, indiquent les élongations faisant partie du cycle aromatique, soit les liens C-H, entre 3 065 et 3 040 cm^{-1} , et les liens C=C à 1 592 cm^{-1} . L'élongation C-S se présente sous forme de bandes fines et intenses à 741 et 696 cm^{-1} . Le spectre infrarouge du composé 6 comporte, en plus des bandes d'élongations présentes dans le composé 5, celle de la fonction NO_2 , dont les bandes fines et intenses se présentent à 1 474 et 1 320 cm^{-1} .⁶⁸

3.5 Synthèse et caractérisation de la forme disulfure du 4-cyanophényle **8**

La synthèse de la forme disulfure a été effectuée en suivant la procédure d'oxydation décrite par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹ L'oxydation du 4-cyanobenzénethiol **3** s'est effectuée à l'aide du DMSO, qui a joué à la fois le rôle de solvant et d'agent oxydant, et a généré un demi-équivalent de produit **8**. Pour ce faire, un léger chauffage, à environ 65°C, de la solution sous agitation a été nécessaire. Les produits secondaires de réaction s'éliminent facilement. Le sulfure de diméthyle généré s'élimine à l'état gazeux et l'eau, par la suite, par séchage.⁶⁹ L'oxydation du thiol **3** en disulfure **8** s'effectue selon le mécanisme proposé à la Figure 3.8.⁶⁹ Une recristallisation dans l'éthanol permet de purifier le produit, dont le

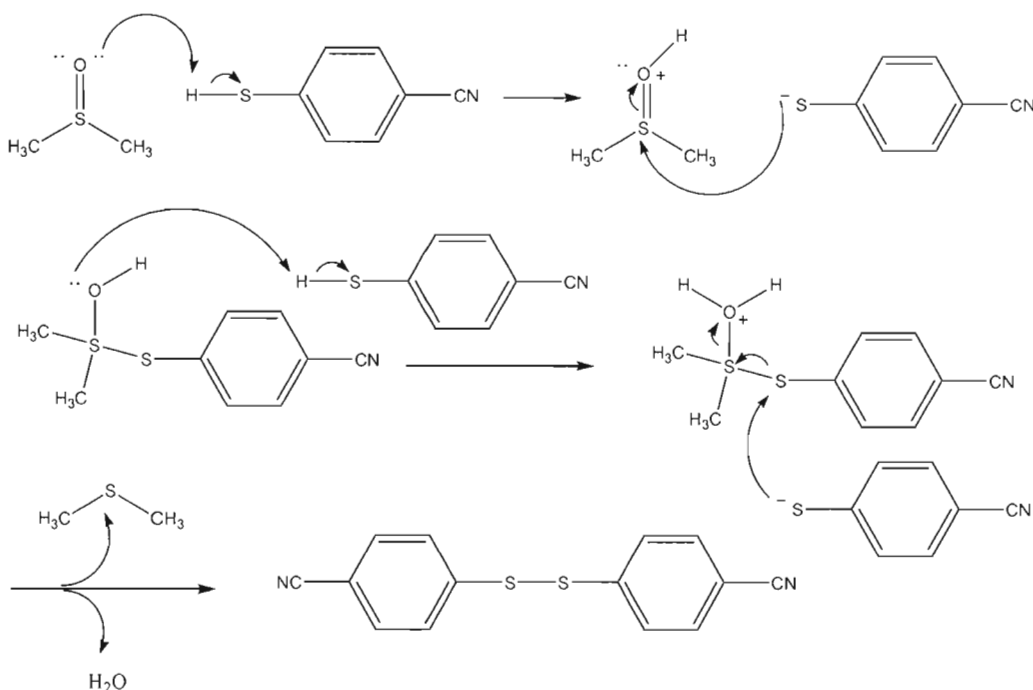


Figure 3.8 Mécanisme proposé pour l'oxydation du 4-cyanobenzénethiol **3** par le DMSO pour former le disulfure du 4-cyanophényle **8**.⁶⁹

rendement de 88% est supérieur à celui de la littérature⁴⁹ indiquant 78%. Le produit **8** obtenu, de formule chimique $C_{14}H_8N_2S_2$, est un solide cristallin blanc spongieux de masse molaire 268,28 g/mol confirmée par GC-MS avec un ion moléculaire à 268. De plus, le point de fusion mesuré expérimentalement de 170-173°C, ainsi que le spectre RMN 1H , sont conformes à ceux rapportés par Krishnamurthy et Aimino.⁴⁹

Le spectre de la RMN 1H ne comporte qu'un multiplet se situant entre 7,55-7,63 ppm, représentant les protons aromatiques seulement. Les cinq signaux obtenus en RMN ^{13}C , se situant entre 111 et 142 ppm, correspondent également aux carbones du cycle aromatique, en plus de celui de la fonction cyano. Le faible nombre de signaux obtenus est dû aux deux plans de symétrie présents dans la molécule. Un des plans passe de façon transversale par les groupements cyano et le pont soufre-soufre. L'autre plan est perpendiculaire au pont soufre-soufre. Le spectre infrarouge confirme la formation du disulfure par la présence des bandes d'élongations moyenne à 441 et 433 cm^{-1} , caractéristiques d'une liaison S-S.⁶⁸

3.6 Synthèse et caractérisation du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI⁺Br⁻) **9**

La préparation de ce sel s'est effectuée selon une modification du protocole de synthèse décrit par Lucas et *al.*⁵² Ce sel est un précurseur de réaction menant à la synthèse du liquide ionique, EMITFSI, utilisé ultérieurement comme solvant. La réaction de quaternisation s'est effectuée dans l'éther éthylique entre le *N*-1-méthylimidazole et le bromoéthane. Les deux réactifs, sous forme liquide, y sont solubles et la réaction s'est effectuée lentement sous une agitation modérée et est complétée après 18 heures. Le produit **9** étant très hygroscopique, il a été nécessaire de le faire sécher à l'étuve sous vide durant au moins deux jours à 35°C et en présence de P_2O_5 . Le rendement de 93% est satisfaisant, alors que la littérature rapporte un rendement similaire de 95%.⁵² Le point de fusion de 78°C, obtenu par

DSC, est très près de celui répertorié dans la littérature indiquant 79°C.²⁹ Le point de fusion expérimental inférieur de 1°C par rapport à la littérature peut être expliqué par la présence d'une petite quantité d'eau dans l'échantillon, vu son caractère très hygroscopique. Le déplacement des signaux observés par RMN ¹H diffèrent légèrement de ceux de la littérature⁵² dû à l'utilisation d'un solvant différent pour l'enregistrement des spectres. Néanmoins, le nombre de signaux et leur multiplicité confirment la pureté et la structure du produit **9**.

3.7 Synthèse et caractérisation du *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) **10**

La synthèse de ce liquide ionique s'est effectuée par un échange d'anion entre le composé **9** et le Li⁺TFSI⁻. La réaction est rapide et se fait à température ambiante. La séparation de phase, se produisant après le mélange des deux solutions aqueuses, indique que la réaction s'effectue. Le lavage à l'eau nanopure de l'extrait de la phase organique avec le dichlorométhane a pour but d'éliminer le Li⁺Br⁻, le Li⁺TFSI⁻ et le EMI⁺Br⁻ pouvant demeurer partiellement solubles dans le EMITFSI. Le rendement d'échange de 88% est appréciable compte tenu de celui de 90% répertorié dans la littérature.⁵² Le point de fusion de -21°C, obtenu par DSC, est conforme à celui répertorié dans la littérature.²⁹ Le déplacement et la multiplicité des signaux observés par RMN ¹H et ¹³C concordent également avec ceux de la littérature.⁵²

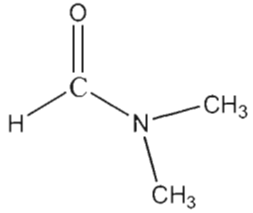
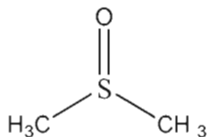
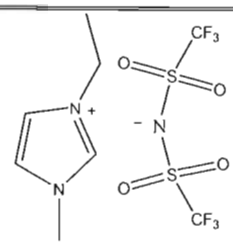
CHAPITRE IV

CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES, RHÉOLOGIQUES ET OPTIQUES

4.1 Étude des électrolytes liquides

Afin de mieux comprendre les caractéristiques rhéologiques et électriques des milieux électrolytiques étudiés, il est important de connaître les propriétés physico-chimiques des solvants utilisés. Le Tableau 4.1 indique les principales propriétés de chacun. Parmi les propriétés qui diffèrent grandement, il faut noter la viscosité qui est de 0,8 cP à 25°C pour le DMF, 2,0 cP à 25°C pour le DMSO et 34,0 cP à 20°C pour le EMITFSI. Quant à la conductivité ionique, elle est de l'ordre de 10^{-5} mS/cm à 25°C pour les deux premiers solvants et de 8,8 mS/cm à 20°C pour le liquide ionique. La faible conductivité ionique des solvants organiques justifie l'ajout du sel support, PTBA, à une concentration de 200 mM, lorsqu'ils sont employés dans la préparation des milieux électrolytiques. Le mélange DMF/DMSO: 60/40 (v/v) fut optimisé tel que décrit à la section 1.3.1. Les propriétés intrinsèques des solvants auront une grande influence sur les mesures électriques et de viscosités des milieux électrolytiques. La température d'ébullition des solvants organiques est suffisamment élevée pour atténuer leur évaporation dans une CPE; quant au EMITFSI, sa pression de vapeur est négligeable.

Tableau 4.1Propriétés physico-chimiques des différents solvants utilisés^{24, 29, 70}

Propriétés	DMF	DMSO	EMITFSI
Formule chimique			
MM (g/mol)	73,09	78,13	391,31
P _f (°C)	-61	18	-21
P _e (°C)	153	189	----
ε _r	36,7	46,7	----
ρ ²⁰ (g/mL)	0,94	1,10	1,52 (22°C)
η ²⁵ (cP)	0,80	2,00	34 (20°C)
σ ²⁵ (mS/cm)	1,6 x 10 ⁻⁵	1,1 x 10 ⁻⁵	8,8 (20°C)
Coloration	incolore	incolore	teinte jaunâtre

4.1.1 Mesures de la viscosité

La Figure 4.1 permet d'apprécier le comportement des solvants caractérisés par viscosimétrie, à différentes températures. Tel que souligné précédemment, le EMITFSI est beaucoup plus visqueux à 25°C que le mélange DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La viscosité du EMITFSI diminue rapidement, de façon exponentielle, avec l'augmentation de la température, passant de 31,7 (25°C) à 7,9 cP (75°C), alors que celle du mélange DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA diminue de façon beaucoup moins marquée, passant de 1,24 (25°C) à 0,61 cP

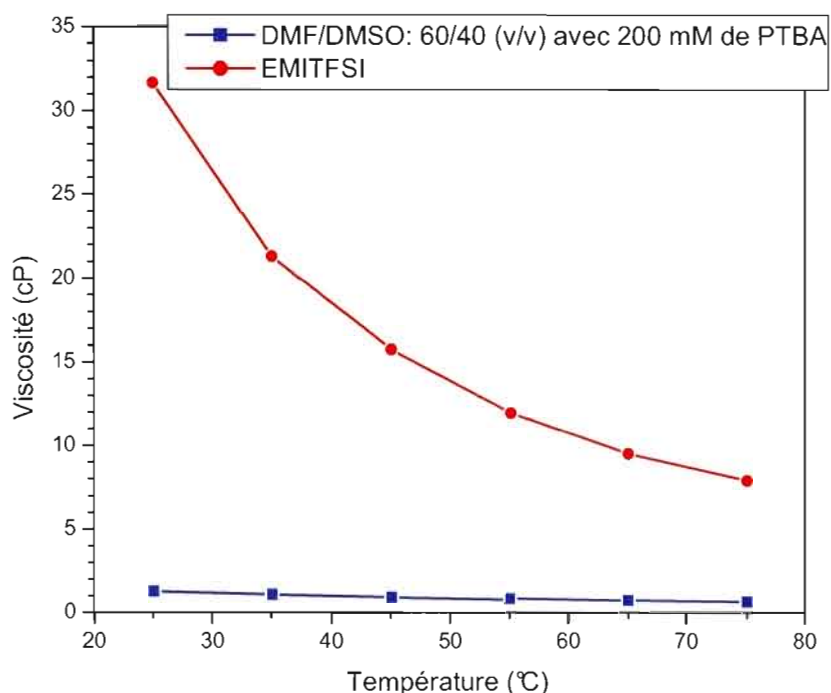


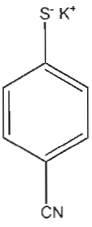
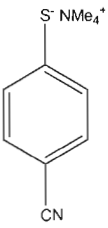
Figure 4.1 Viscosité du mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA et du EMITFSI en fonction de la température.

(75°C). Cette diminution prononcée de la viscosité du EMITFSI amène un avantage sur la mobilité des espèces électroactives dissoutes dans ce milieu pour une utilisation en CPE puisque cette dernière peut atteindre des températures internes de 80°C avec l'irradiation par le soleil. La viscosité du EMITFSI à 75°C demeure malgré tout bien supérieure à celle du DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.

Le Tableau 4.2 indique les valeurs de viscosité, à différentes températures, de tous les électrolytes liquides dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, alors que le Tableau 4.3 donne ces valeurs dans EMITFSI. L'erreur relative, sur ces valeurs, donnée par l'appareil, est inférieure à 2%.

Tableau 4.2

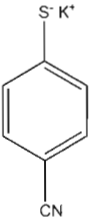
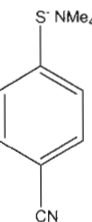
Viscosité, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA

Couple redox	Rapport Red : Ox [conc (mM)]	Température (°C)					
		25	35	45	55	65	75
		η (cP)					
A 	1 : 0 [20 : 0]	1,32	1,17	1,02	0,95	0,76	0,66
	0 : 1 [0 : 20]	1,33	1,15	1,05	0,87	0,75	0,64
	3 : 1 [15 : 5]	1,38	1,11	0,95	0,83	0,77	0,66
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	1,51	1,23	1,01	0,97	0,83	0,67
	1 : 1 [10 : 10]	1,45	1,21	1,03	0,89	0,77	0,67
	1 : 1 [25 : 25]	1,52	1,24	1,03	0,89	0,77	0,68
	1 : 1 [50 : 50]	1,58	1,29	1,08	0,90	0,78	0,73
	1 : 1 [125 : 125]	1,77	1,45	1,14	1,03	0,85	0,76
	1 : 1 [250 : 250]	1,95	1,59	1,34	1,14	0,98	0,83
	et disulfure						
B 	1 : 0 [20 : 0]	1,34	1,18	1,01	0,88	0,83	0,77
	3 : 1 [15 : 5]	1,33	1,11	0,95	0,82	0,72	0,64
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	1,44	1,19	1,00	0,84	0,73	0,64
	1 : 1 [10 : 10]	1,31	1,10	0,93	0,81	0,71	0,63
	1 : 1 [25 : 25]	1,33	1,10	0,96	0,83	0,75	0,66
	1 : 1 [50 : 50]	1,61	1,36	1,08	0,93	0,80	0,67
	1 : 1 [125 : 125]	1,72	1,37	1,13	1,00	0,84	0,70
	1 : 1 [500 : 500]	2,39	1,97	1,67	1,42	1,21	1,06
	et disulfure						
	Blanc*						
	0 : 0 [0 : 0]	1,24	1,08	0,92	0,79	0,69	0,61

* Blanc : viscosité du milieu sans couple redox.

Tableau 4.3

Viscosité, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans EMITFSI

Couple redox	Rapport Red : Ox [conc (mM)]	Température (°C)					
		25	35	45	55	65	75
		η (cP)					
A  et disulfure	1 : 0 [20 : 0]	31,9	22,2	16,4	12,7	10,1	8,0
	0 : 1 [0 : 15]	30,8	23,0	16,7	12,7	9,9	9,3
	3 : 1 [15 : 5]	30,8	21,4	15,9	12,0	9,5	7,5
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	32,1	22,2	16,3	12,4	9,6	7,5
	1 : 1 [5 : 5]	30,1	20,9	15,5	11,9	9,4	7,6
	1 : 1 [7,5 : 7,5]	30,4	22,1	16,2	12,4	9,6	7,9
	1 : 1 [10 : 10]	29,8	21,0	15,8	11,9	9,7	7,9
	1 : 0 [20 : 0]	31,5	21,8	16,1	12,4	9,6	7,7
	1 : 1 [10 : 10]	31,5	21,6	15,8	12,0	9,3	7,4
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	31,5	22,3	16,2	12,4	9,7	7,6
B  et disulfure	3 : 1 [15 : 5]	30,2	21,4	15,6	12,0	9,3	7,5
	3 : 1 [30 : 10]	30,5	21,6	15,8	12,1	9,4	7,6
	3 : 1 [45 : 15]	31,0	21,6	15,9	12,2	9,6	7,8
	3 : 1 [52,5 : 17,5]	32,0	22,1	16,4	12,4	9,9	7,9
	0 : 0 [0 : 0]	31,7	21,3	15,7	11,9	9,5	7,9
Blanc*							

* Blanc : viscosité du milieu sans couple redox.

Tel que prévu, pour tous les milieux électrolytiques présentés aux Tableaux 4.2 et 4.3, une diminution de la viscosité est observée lorsque la température

augmente. Les valeurs de viscosité sont toujours plus élevées dans le EMITFSI que dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, principalement dû à la viscosité intrinsèquement plus grande de ce liquide ionique.

Dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, l'ajout des espèces électroactives fait augmenter la viscosité des milieux électrolytiques. La proportion de la forme réduite par rapport à la forme oxydée influence quelque peu la valeur de la viscosité, bien que les tendances observées soient difficiles à interpréter. Par exemple, comment expliquer la plus grande viscosité de la solution contenant le rapport Red :Ox = 2 :1, pour les deux couples redox. On note aussi que le couple A (avec sel de potassium) mène généralement à des solutions plus visqueuses que le couple B (avec sel de tétraméthylammonium) pour les mêmes proportions. La plus grande solubilité du sel de tétraméthylammonium pourrait contribuer à ce résultat. Enfin, pour les deux couples étudiés, l'augmentation de la concentration des espèces, réduites et oxydées, rend le milieu plus visqueux, tel qu'anticipé.

Dans le EMITFSI, l'ajout des espèces électroactives n'augmente pas toujours la viscosité du liquide ionique, notamment à 25°C pour les deux couples redox et à 75°C pour le couple B (Tableau 4.3). À basse température, la présence du couple redox pourrait faciliter le difficile écoulement du liquide ionique en brisant sa continuité moléculaire. Sauf à 25°C et 65°C, le mélange Red :Ox = 0 :1 du couple A (espèce oxydée seulement) donne la solution la plus visqueuse, ce qui peut s'expliquer par le fait que le disulfure est une grosse molécule. Notons que la concentration maximale de disulfure est de 15 mM dans le EMITFSI (faible solubilité), alors que l'espèce thiolate peut dépasser 20 mM. Aux températures supérieures à 25°C, il est intéressant de noter l'ordre de viscosité suivant : Red :Ox = 0 :1 > 2 :1 > 3 :1. La diminution de la proportion de disulfure dans les mélanges pourrait expliquer cette tendance. De plus, à 65°C et 75°C, le mélange 1 :1

de concentration 10 mM : 10 mM s'insère dans cette tendance, entre les mélanges 0 : 1 et 2 : 1. Enfin, toujours pour le couple A, une concentration plus élevée des espèces réduites et oxydées du mélange 1 : 1 augmente la viscosité de la solution, tel que prévu, entre 5 mM et 7,5 mM. Le fait que la concentration 10 mM ne donne pas la solution la plus visqueuse entre 25°C et 55°C est difficile à expliquer. Pour le couple B, la tendance suivante est observée pour les mélanges dont la concentration totale est de 20 mM, sauf à 75°C : 2 : 1 > 1 : 0 > 1 : 1 > 3 : 1. S'il est aisé d'expliquer la plus grande viscosité du mélange 2 : 1 par rapport à celle du mélange 3 : 1 (plus grande concentration du disulfure et moins grande concentration du sel de tétraméthylammonium, plus soluble), il est plus difficile de comprendre la tendance des deux autres mélanges. Il est bon de noter que la différence de viscosité entre le mélange 2 : 1 et 3 : 1 passe de 1,3 cP à 25°C, à 0,4 cP à 65°C. Comme discuté précédemment pour le couple A, une augmentation de la concentration des espèces réduites et oxydées (cette fois du mélange 3 : 1) accroît la viscosité de la solution. Enfin, comme pour les solutions préparées dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA (Tableau 4.2), le couple A mène généralement à des milieux plus visqueux ou de même viscosité que le couple B, dont l'espèce réduite est plus soluble.

4.1.2 Mesures de la conductivité ionique

Les mesures de la résistance des solutions ont été effectuées à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. La conductivité des solutions (σ) peut ensuite être calculée avec l'Équation 4.1, où k' est la constante de la cellule (cm^{-1}) et R_s , la résistance de la solution (ohm) :

$$\sigma = \frac{k'}{R_s} \quad [4.1]$$

L'intérêt d'étudier la conductivité des électrolytes liquides est d'abord de pouvoir déterminer l'influence de la nature et de la concentration des espèces réduites et oxydées sur les valeurs de cette propriété électrique. Il sera également possible de comparer les conductivités des deux milieux électrolytiques non-aqueux. Enfin, les valeurs de conductivité pourraient permettre de mieux comprendre les différences observées dans les propriétés électrochimiques des solutions et des gels électrolytiques (chapitre V).

La Figure 4.2 montre le diagramme de Nyquist (Z_{Im} vs Z_{Re}) à 25°C, 45°C et 65°C d'une solution électrolytique contenant le couple redox A avec un rapport Red :Ox de 2 :1 (13,5 mM : 6,5 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La résistance des solutions électrolytiques (R_s) est obtenue par

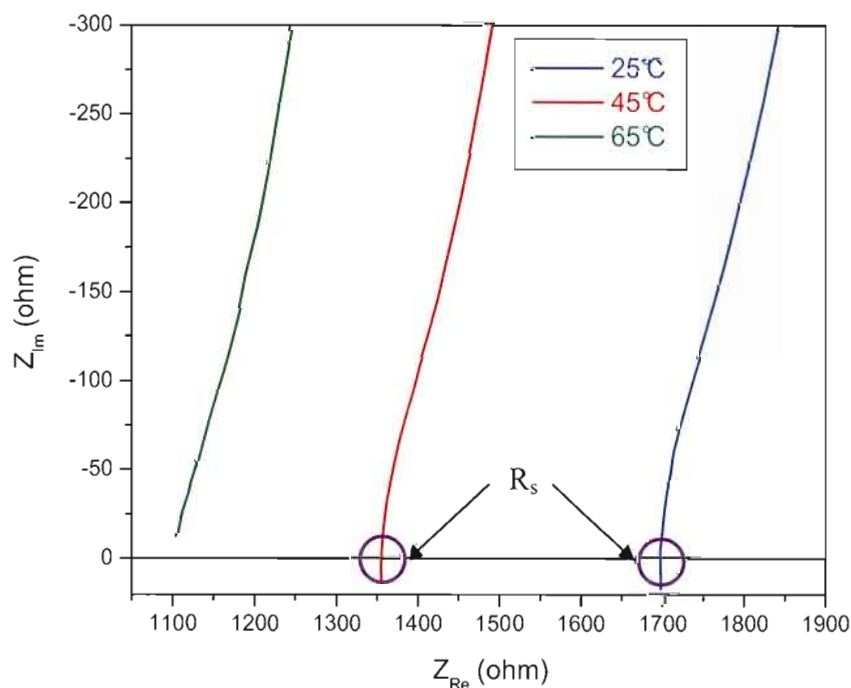


Figure 4.2 Diagramme de Nyquist, à différentes températures, d'une solution électrolytique contenant le couple redox A avec un rapport Red :Ox de 2 :1 (13,5 mM : 6,5 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.

l'intercept des courbes d'impédance à haute fréquence avec l'axe des impédances réelles (Z_{Re}). Le profil de la courbe démontrant un demi-cercle parfait, tel que présenté à la Figure 2.12 (section 2.7.1.1), est un cas idéal. Puisque rares sont les spectres expérimentaux de cette forme, un lissage semi-circulaire, sur la portion de spectre à haute fréquence de la courbe se comportant comme un demi-cercle, doit souvent être fait. Ce lissage semi-circulaire permet aussi d'avoir accès à l'intercept de la courbe d'impédance avec l'axe Z_{Re} lorsque la mesure de la résistance ne peut être lue directement sur le graphique, par exemple, pour la courbe d'impédance mesurée à 65°C (Figure 4.2).

Afin de mieux comprendre l'impact des espèces réduites et oxydées sur les valeurs de conductivité, des solutions de concentration 20 mM de l'une des espèces électroactives 4, 7 et 8 ont été analysées à différentes températures, puis comparées aux milieux liquides sans espèces redox, soit le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et le EMITFSI (Figure 4.3). Il faut mentionner que l'incertitude sur les mesures a été déterminée en prenant expérimentalement cinq mesures d'une même solution dont l'écart-type (donnée statistique servant d'erreur) a été calculé. L'erreur sur les mesures se situe à $\pm 0,01$ mS/cm.

Dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, l'ajout des formes réduites 4 et 7 (sels thiolates) amène une augmentation de la conductivité du milieu due à la présence d'un plus grand nombre de porteurs de charge (Figure 4.3a). La forme oxydée (disulfure) ne semble pas avoir d'influence sur la conductivité puisque celle-ci est non-chargée. Le milieu contient déjà une grande quantité de sel support (PTBA) constituant les porteurs majoritaires dans ce milieu. Le 4-cyanobenzénethiolate de potassium, dont la taille du cation est plus petit, démontre une conductivité plus grande en solution que le thiolate possédant un cation de

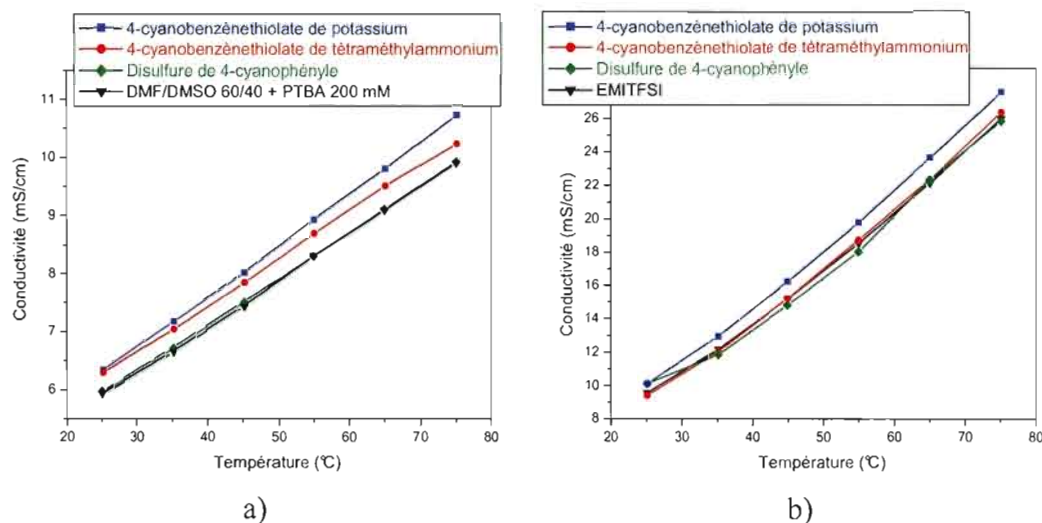


Figure 4.3 Conductivité ionique, en fonction de la température, des solutions de concentration 20 mM de 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4**, de 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** et de disulfure de 4-cyanophényle **8** dans : a) DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, et b) EMITFSI. La concentration du disulfure de 4-cyanophényle dans EMITFSI est de 15 mM.

tétraméthylammonium, bien que cette augmentation soit d'au plus 6%. La plus faible viscosité du milieu électrolytique (Tableau 4.2) peut aussi contribuer à l'augmentation de la conductivité de cette solution.

Dans le EMITFSI, les tendances sont différentes. Seule l'espèce 4-cyanobenzénethiolate de potassium apporte une contribution positive, mais négligeable, à la conductivité (Figure 4.3b). L'autre forme thiolate, celle de tétraméthylammonium, ainsi que la forme disulfure, semblent n'avoir pratiquement aucune incidence. La forme disulfure, étant en concentration de 15 mM, apporte parfois même une légère diminution de la conductivité du milieu aux températures situées entre 35°C et 55°C. Cette diminution de la conductivité, par l'ajout d'une molécule neutre volumineuse, fut également observée par Hébert avec le cyanométhyltriphenylphosphine (Ph_3PCHCN).⁴¹

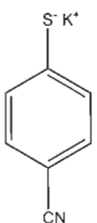
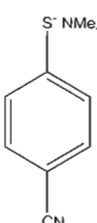
La conductivité ionique dépend de trois facteurs : la charge, la mobilité et la concentration des ions présents. Comme la charge associée aux deux sels thiolates est la même (-1 pour l'anion et +1 pour le cation) et que la viscosité de la solution contenant le sel de potassium est plus grande que celle de la solution contenant le sel de tétraméthylammonium (Tableau 4.3), seule une plus grande concentration de porteurs présents dans la première solution peut expliquer sa plus grande conductivité. Cette plus grande concentration est certainement reliée à une meilleure dissociation du sel de potassium dans le liquide ionique. Par ailleurs, la légère diminution de conductivité du EMITFSI en présence de 15 mM de disulfure entre 35°C et 55°C s'explique par le fait que l'espèce oxydée n'est pas chargée et qu'elle donne une solution plus visqueuse que le liquide ionique seul (Tableau 4.3).

Les Tableaux 4.4 et 4.5 donnent, respectivement, la conductivité de tous les milieux électrolytiques dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et dans EMITFSI. Tel que prévu, deux tendances générales ressortent. Tout d'abord, la conductivité des milieux électrolytiques augmente avec la température. Ensuite, les solutions électrolytiques préparées dans EMITFSI présentent toujours une plus grande conductivité que leurs homologues dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA.

Dans le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, l'ajout des espèces électroactives fait augmenter la conductivité des milieux électrolytiques, sauf pour le couple A de rapports Red : Ox = 2 : 1 et 1 : 1 (concentration totale de 20 mM) pour lesquels une diminution a été observée. La plus grande viscosité de ces mélanges, par rapport à celle des autres rapports Red : Ox (Tableau 4.2), pourrait contribuer à leur plus faible conductivité. Pour les deux couples, l'augmentation de la proportion de la forme réduite augmente généralement la conductivité du milieu électrolytique, en raison d'une plus grande présence d'espèces chargées. De plus,

Tableau 4.4

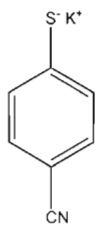
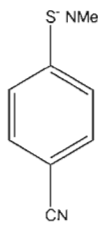
Conductivité ionique, en fonction de la température, des différents électrolytes liquides dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA

Aqueous solution of DMSO: 60/40 (v/v) containing 200 mM of TBA							
Couple redox	Rapport Red : Ox [conc (mM)]	Température (°C)					
		25	35	45	55	65	75
σ (mS/cm)							
	1 : 0 [20 : 0]	6,36	7,18	8,02	8,94	9,80	10,72
	0 : 1 [0 : 20]	5,97	6,73	7,51	8,30	9,11	9,93
	3 : 1 [15 : 5]	6,22	6,87	7,66	8,55	9,38	10,15
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	6,11	6,33	7,61	8,25	8,89	9,34
	1 : 1 [10 : 10]	5,87	6,05	6,94	7,53	8,38	8,79
	1 : 1 [25 : 25]	6,45	6,96	7,76	8,63	9,45	10,26
	1 : 1 [50 : 50]	6,52	7,18	8,24	9,14	10,02	10,85
	1 : 1 [125 : 125]	7,25	8,23	9,28	10,29	11,34	12,39
	1 : 1 [250 : 250]	8,11	9,23	10,48	11,59	12,91	14,13
	1 : 1 [500 : 500]	9,00	10,28	11,67	12,33	15,05	16,75
	1 : 0 [20 : 0]	6,31	7,05	7,85	8,71	9,51	10,23
	3 : 1 [15 : 5]	6,20	6,91	7,70	8,55	9,24	9,99
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	6,22	6,94	7,67	8,54	9,32	10,24
	1 : 1 [10 : 10]	6,08	6,78	7,58	8,41	9,17	9,90
	1 : 1 [25 : 25]	6,57	7,36	8,23	9,15	10,00	10,81
	1 : 1 [50 : 50]	7,08	7,86	8,78	9,72	10,66	11,59
	1 : 1 [125 : 125]	8,32	9,26	10,47	11,59	12,96	13,94
	1 : 1 [250 : 250]	8,42	9,48	10,74	12,02	13,32	14,62
	1 : 1 [500 : 500]	9,00	10,28	11,67	12,33	15,05	16,75
	1 : 1 [500 : 500]	9,00	10,28	11,67	12,33	15,05	16,75
Blanc*	[0 : 0]	5,94	6,66	7,44	8,31	9,09	9,91

* Blanc : conductivité ionique du milieu sans couple redox.

Tableau 4.5

Conductivité ionique, en fonction de la température, des différents électrolytes
liquides dans EMITFSI

Couple redox	Rapport Red : Ox [conc (mM)]	Température (°C)						
		25	35	45	55	65	75	
		σ (mS/cm)						
<div>A</div> <div></div> <div>et disulfure</div>	1 : 0 [20 : 0]	10,09	12,90	16,24	19,77	23,63	27,55	
	0 : 1 [0 : 15]	9,36	12,01	15,02	18,27	22,65	26,19	
	3 : 1 [15 : 5]	10,88	13,60	16,97	20,33	23,85	26,82	
	2 : 1 [13,5 : 6,5]	10,00	12,70	15,80	19,10	22,40	25,90	
	1 : 1 [5 : 5]	9,63	12,22	15,44	18,81	22,40	26,32	
	1 : 1 [7,5 : 7,5]	9,50	12,10	15,00	18,40	22,10	25,80	
	1 : 1 [10 : 10]	10,02	13,06	16,09	19,33	22,70	26,30	
	<div>B</div> <div></div> <div>et disulfure</div>	1 : 0 [20 : 0]	9,39	11,99	15,20	18,71	22,31	26,33
		1 : 1 [10 : 10]	9,27	11,85	15,01	18,41	22,16	26,10
		2 : 1 [13,5 : 6,5]	9,24	11,87	14,92	18,23	21,92	25,72
3 : 1 [15 : 5]		9,97	12,57	15,89	19,52	23,30	26,65	
3 : 1 [30 : 10]		9,21	11,78	14,83	18,21	21,83	25,31	
Blanc*	3 : 1 [45 : 15]	10,52	13,30	16,39	19,94	23,34	26,64	
	3 : 1 [52,5 : 17,5]	9,09	11,59	14,24	17,42	20,66	25,59	
Blanc*	0 : 0	9,56	12,14	15,18	18,52	22,11	25,95	

* Blanc : conductivité ionique du milieu sans couple redox.

l'augmentation de la concentration totale des espèces réduites et oxydées, pour un même rapport Red:Ox, assure une meilleure conductivité par l'augmentation du nombre de porteurs de charge en solution. La conductivité des milieux

électrolytiques contenant le couple redox B est généralement supérieure à celle des milieux contenant le couple A, pour une même concentration totale. La plus grande viscosité des solutions contenant le couple A, observée généralement, expliquerait ces résultats.

Dans le EMITFSI, les solutions contenant le couple A avec les rapports Red :Ox de 3 :1 et 1 :0 donnent les milieux les plus conducteurs. Cela peut s'expliquer par la plus grande proportion d'espèces réduites chargées de ces mélanges (nombre de porteurs plus élevé) et de la faible viscosité relative du rapport 3 :1. Par ailleurs, les rapports 0 :1 et 2 :1 donnent les milieux les moins conducteurs. La plus grande viscosité du milieu 0 :1, combiné au fait qu'aucune espèce chargée n'est présente, permet de comprendre les tendances observées. En augmentant la concentration totale du rapport 1 :1 (couple A) de 10 à 20 mM, on note une augmentation de la conductivité (nombre de porteurs de charge accru). La plus grande viscosité du milieu de concentration totale de 15 mM explique sa plus petite conductivité.

Comme pour le couple A, les mélanges 3 :1 et 1 :0 du couple B (concentration totale de 20 mM) donnent les milieux les plus conducteurs. Encore une fois, la plus faible viscosité observée pour le mélange 3 :1 (Tableau 4.3) explique sa plus grande conductivité. Par ailleurs, la plus grande viscosité du mélange 2 :1 mène au milieu électrolytique le moins conducteur. L'influence de la viscosité sur les valeurs de conductivité est également perçue avec le mélange 3 :1 de concentration totale de 70 mM, qui est le moins conducteur malgré une concentration plus élevée en porteurs de charge. Enfin, la meilleure dissociation du sel de potassium lorsque EMITFSI est employé comme solvant, comparativement au sel de tétraméthylammonium, tel que discuté précédemment, pourrait expliquer la plus grande conductivité des milieux contenant le couple A en dépit de leur plus grande viscosité.

La Figure 4.4 montre l'influence des milieux électrolytiques, pour les rapports Red :Ox et les concentrations optimaux, des deux couples redox préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et dans EMITFSI, sur la conductivité et la viscosité de ces milieux sans couple redox aux différentes températures. Ces paramètres optimaux sont basés sur les propriétés électrochimiques des milieux électrolytiques, déterminées par voltampérométrie cyclique.

Tel que prévu, la conductivité des milieux électrolytiques augmente avec l'ajout du couple A (Red :Ox =1 :1, 500 mM) et du couple B (Red :Ox =1 :1, 1 M) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La solution électrolytique contenant le couple B démontre une plus grande conductivité, en raison d'une moins grande viscosité (à concentration égale) et d'une concentration plus élevée en porteurs de charge.

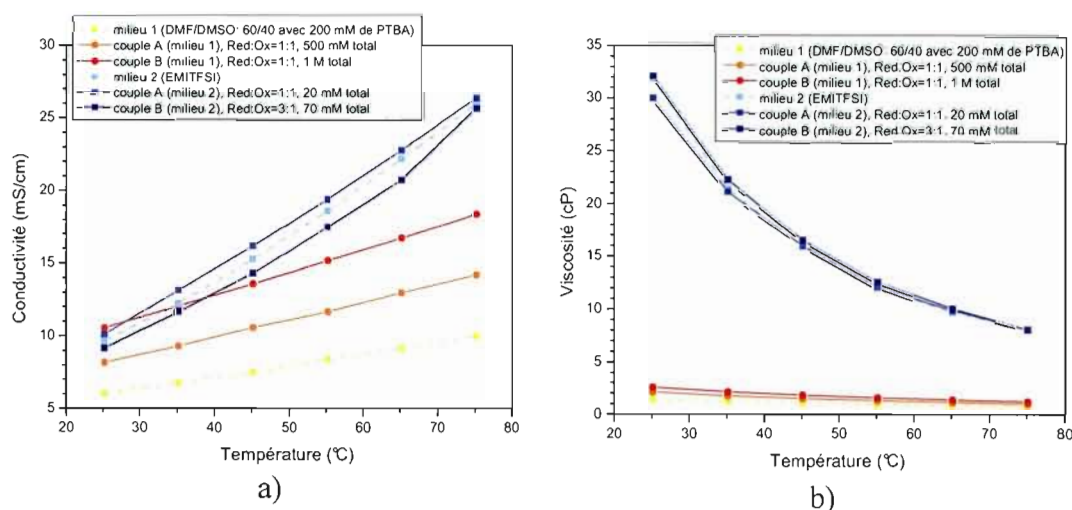


Figure 4.4 a) Conductivités ioniques, et b) viscosités des milieux électrolytiques contenant les couples redox A et B (rapports Red :Ox et concentrations optimaux) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et dans EMITFSI à différentes températures.

La viscosité du milieu augmente avec l'addition de chacun des couples redox optimaux, mais cette augmentation est faible à plus haute température.

La conductivité des milieux électrolytiques dans EMITFSI augmente plus rapidement avec la température que dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, conséquemment à la rapide diminution de la viscosité du liquide ionique avec la température. La conductivité du milieu augmente avec l'ajout du couple A alors que la viscosité est semblable à celle du EMITFSI seul à partir de 35°C. L'ajout du couple B (Red :Ox =3 :1, 70 mM) fait légèrement diminuer la conductivité du milieu dû à l'augmentation de sa viscosité.

4.1.3 Détermination des paramètres de conduction ionique

Il existe une relation entre la conductivité et la température. La conductivité ionique d'un milieu électrolytique peut être décrite selon deux relations, soit le principe d'Arrhénius ou celui de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Le premier est généralement utilisé pour expliquer la dépendance de la température sur la conductivité d'un système majoritairement cristallin. L'équation d'Arrhénius (Équation 4.2) montre qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme népérien de la conductivité ($\ln \sigma$) et l'inverse de la température absolue ($1/T$):²⁴

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad [4.2]$$

où σ est la conductivité ionique totale (S/cm), σ_0 une constante empirique qui dépend de la concentration en porteurs de charge (S/cm), E_a l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique (J) et k la constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K). Si le modèle d'Arrhénius est applicable, en portant en graphique

ln σ en fonction de $1/T$, une droite devrait être obtenue dont la pente, égale à $-E_a/k$, permet d'obtenir l'énergie d'activation tandis que l'ordonnée à l'origine donne accès à la constante σ_0 .

Le deuxième type de comportement est observé pour les systèmes majoritairement amorphes. L'équation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Équation 4.3) devra alors être considérée pour décrire la relation entre la conductivité et la température :²⁴

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[\frac{-E'_a}{k(T-T_0)} \right] \quad [4.3]$$

où A est une constante empirique proportionnelle à la concentration en porteurs de charge libres ($S \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{1/2}$), E'_a une pseudo-énergie d'activation reliée à l'entropie de configuration de l'électrolyte (J) et T_0 la température d'entropie de configuration nulle du système. Les autres constantes possèdent leur signification habituelle. Dans ce cas, une droite est obtenue en portant en graphique le logarithme népérien du produit de la conductivité et de la racine carrée de la température absolue ($\ln(\sigma T^{1/2})$) en fonction de l'inverse de $(T-T_0)$, dont la pente, égale à $-E'_a/k$, permet d'obtenir l'énergie d'activation tandis que l'ordonnée à l'origine donne accès à la constante A.

Les milieux électrolytiques optimaux préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA et dans EMITFSI ont tous deux démontré un comportement de type Arrhénius, tel que présenté aux Figures 4.5a et b. En effet, les coefficients de corrélation des droites de régression présentent des valeurs comprises entre 0,997 et 1,000.

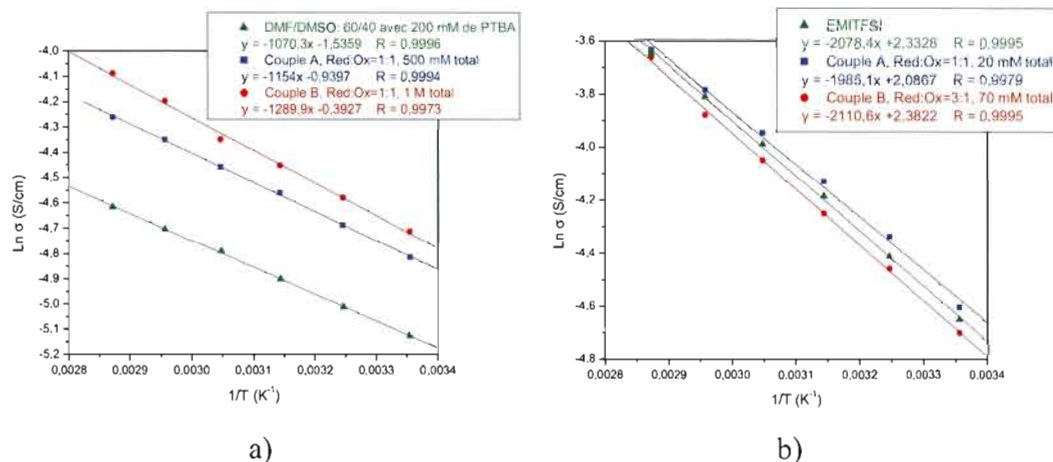


Figure 4.5 Représentation d'Arrhénius pour : a) le couple A (Red :Ox =1 :1, 500 mM total) et le couple B (Red :Ox =1 :1, 1 M total) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) pour le couple A (Red :Ox =1 :1, 20 mM total) et le couple B (Red :Ox =3 :1, 70 mM total) dans EMITFSI.

La Figure 4.6 montre que les milieux électrolytiques optimaux dans EMITFSI, tout comme le EMITFSI seul, peuvent également être décrits par la relation VTF. Pour ces représentations graphiques, la valeur de T_0 utilisée est de 155 K, tirée de Stolwijk et Obeidi.⁷¹ La relation VTF est vérifiée par l'obtention d'un coefficient de corrélation très près de la valeur unitaire, soit 0,9999, des représentations graphiques de $\ln (\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1/(T-T_0)$. La relation VTF n'a pu être vérifiée pour les électrolytes préparés dans DMF/DMSO, dû à la difficulté de mesurer une température de fusion (T_f) précise pour ce mélange de solvants, permettant de calculer T_0 .²⁴

$$T_0 = \frac{2}{3} T_f - 50 \quad [4.4]$$

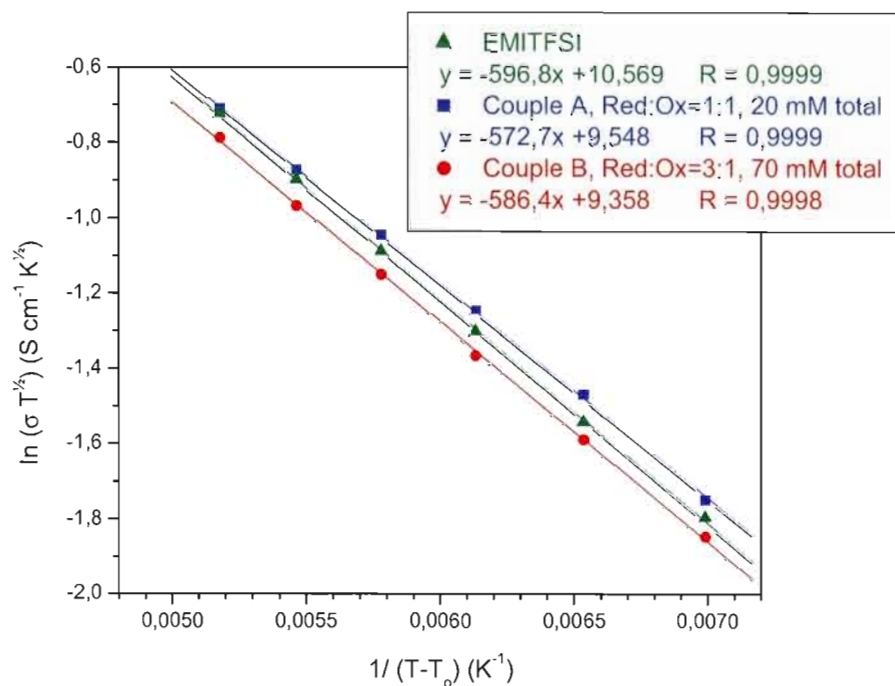


Figure 4.6 Représentation VTF pour le EMITFSI seul, le couple A (Red :Ox=1 :1, 20 mM total) et le couple B (Red :Ox=3 :1, 70 mM total) dans EMITFSI.

Les valeurs d'énergie d'activation du mécanisme de conduction et de la constante σ_0 , tirées de la Figure 4.5 (Arrhénius), ainsi que les pseudo-énergies d'activation et la constante A tirée de la Figure 4.6 (VTF), sont regroupées dans le Tableau 4.6.

Pour le mélange de solvants contenant seulement le sel support, soit DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, l'énergie d'activation se situe à $1,48 \times 10^{-20}$ J. Elle augmente à $1,59 \times 10^{-20}$ J puis à $1,78 \times 10^{-20}$ J, respectivement, pour le couple A et le couple B optimisés en rapport molaire et en concentration. Cette augmentation indique que le mécanisme de conduction devient plus difficile avec l'ajout d'espèces électroactives ainsi qu'avec l'augmentation de leur concentration, en accord avec l'accroissement de la viscosité des solutions (mobilités ioniques

Tableau 4.6

Énergie d'activation de conductivité (E_a) et constante σ_0 (Arrhénius), et pseudo-énergie d'activation (E'_a) et constante A (VTF) des milieux électrolytiques optimaux

Arrhénius				
Milieu	Couple redox	Rapport Red : Ox [Conc (mM)]	E_a (10^{-20} J)	σ_0 (S/cm)
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA	----	0 : 0	1,48	0,22
	A	1 : 1 [250 : 250]	1,59	0,39
	B	1 : 1 [500 : 500]	1,78	0,68
EMITFSI	----	0 : 0	2,87	10,31
	A	1 : 1 [10 : 10]	2,74	8,06
	B	3 : 1 [52,5 : 17,5]	2,91	10,83
VTF				
Milieu	Couple redox	Rapport Red : Ox [Conc (mM)]	E'_a (10^{-20} J)	A ($S\ cm^{-1}\ K^{1/2}$)
EMITFSI	----	0 : 0	0,82	10,57
	A	1 : 1 [10 : 10]	0,79	9,55
	B	3 : 1 [52,5 : 17,5]	0,81	9,36

réduites :Tableau 4.2). Lorsque les milieux électrolytiques optimaux des couples A et B sont préparés dans EMITFSI, les valeurs d'énergie d'activation, malgré des concentrations bien inférieures, sont encore plus grandes que dans le milieu précédent, reflétant la très grande viscosité des solutions préparées dans le liquide ionique (Tableau 4.3).

Le Tableau 4.6 montre que le facteur pré-exponentiel σ_0 de l'équation d'Arrhénius augmente à mesure que la concentration des espèces redox est accrue dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Ces résultats sont en accord avec le fait que la constante σ_0 est reliée à la concentration en porteurs de charge.

Pour les solutions préparées dans le EMITFSI, les valeurs de σ_0 sont beaucoup plus élevées, ce qui peut s'expliquer par le fait que dans un liquide ionique fortement dissocié tel le EMITFSI, la concentration en porteurs de charge est beaucoup plus importante (contribution significative du solvant). L'ajout du couple A (Red :Ox=1 :1, 20 mM total) donne un comportement particulier à ce milieu électrolytique en diminuant l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction (reliée à sa plus faible viscosité), ainsi que la constante σ_0 . La diminution de la concentration en porteurs de charge, due à la difficulté de solubiliser les espèces du couple A, particulièrement la forme disulfure neutre, peut expliquer ce résultat. Cette explication est aussi confirmée par les données du milieu électrolytique contenant le couple B (Red :Ox=3 :1, 70 mM total) dont une faible augmentation des valeurs de E_a (viscosité légèrement accrue) et de σ_0 (porteurs de charge plus nombreux) est observée par rapport au EMITFSI seul.

Il est intéressant de noter que les pseudo-énergies d'activation associées au comportement VTF passent également par un minimum pour le milieu électrolytique contenant le couple A dissous dans EMITFSI (Tableau 4.6). Par ailleurs, la diminution de la valeur de la constante A du milieu électrolytique contenant le couple B pourrait être expliquée par une plus faible dissociation du sel de tétraméthylammonium dans le liquide ionique, diminuant le nombre de porteurs de charge effectifs. Malgré une concentration supérieure en espèces redox, la conductivité de ce milieu électrolytique est inférieure (Tableau 4.5), affectée par la viscosité plus grande du milieu (Tableau 4.3).

4.1.4 Mesures des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion ont été calculés pour chacune des espèces électroactives dans chacun des milieux électrolytiques à partir de l'équation de Cottrell (Équation 2.14, section 2.6.2). Chaque solution a été préparée en connaissant la concentration exacte de l'espèce faisant l'objet de l'analyse chronoampérométrique effectuée à une électrode de platine. Cette équation relie le courant mesuré au temps écoulé suite au saut de potentiel. En connaissant toutes les autres constantes de l'équation (n , F , A et C^*), il est possible de calculer le coefficient de diffusion. Il faut savoir que les valeurs calculées ne sont pas exactes compte tenu de la présence du sel support PTBA à une concentration de 200 mM dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) et de celle du EMITFSI, utilisé comme solvant, qui se trouve être un milieu fortement ionique et visqueux. Toutefois, ces mesures permettent d'apprécier l'influence du contre-ion (K^+ ou NMe_4^+), de la taille de la molécule (thiolate vs disulfure) et du milieu dans lequel sont dissoutes les espèces électroactives sur leur déplacement en solution.

Le Tableau 4.7 montre d'abord que les coefficients de diffusion de chacune des espèces électroactives sont inférieurs de 1 à 2 ordres de grandeur dans le EMITFSI. La plus grande viscosité du liquide ionique (Tableau 4.3) explique ces résultats attendus.

Dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, le coefficient de diffusion du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium est environ trois fois plus petit que celui du 4-cyanobenzénethiolate de potassium, probablement dû au cation plus volumineux qui réduit la mobilité de l'espèce thiolate. Le coefficient de diffusion de la forme disulfure, se situe entre les valeurs correspondant aux deux

Tableau 4.7

Coefficients de diffusion à 22°C des espèces électroactives dans les électrolytes liquides

Espèce électroactive	Concentration (mM)	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA		
4-cyanobenzènthiolate de potassium <u>4</u>	19,9	9,2 x 10 ⁻⁶
4-cyanobenzènthiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	20,2	3,4 x 10 ⁻⁶
Disulfure de 4-cyanophényle <u>8</u>	20,2	7,3 x 10 ⁻⁶
EMITFSI		
4-cyanobenzènthiolate de potassium <u>4</u>	15,0	9,6 x 10 ⁻⁸
4-cyanobenzènthiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	14,9	1,1 x 10 ⁻⁷
Disulfure de 4-cyanophényle <u>8</u>	14,9	5,8 x 10 ⁻⁷

thiolates. Il est intéressant de remarquer que la viscosité de la solution contenant le disulfure est située entre celle des solutions contenant les deux espèces thiolates (Tableau 4.2). Les valeurs des coefficients de diffusion ne sont pas disponibles dans la littérature. Toutefois, le coefficient de diffusion du disulfure de 4-cyanophényle peut être comparé à celui d'une espèce similaire, soit le disulfure de phényle, dont la valeur répertoriée par Antonello et *al.* est de 7,5 x 10⁻⁶ cm²/s.⁴⁷ Bien que les valeurs soient très près, il est important de mentionner que les conditions utilisées dans la référence diffèrent. Les mesures de l'équipe de Antonello et *al.* ont été effectuées à une température de 25°C, dans le DMF contenant 100 mM de PTBA avec une électrode de carbone vitreux.⁴⁷ La comparaison des valeurs de coefficient de

diffusion (D) serait meilleure si l'on connaissait la valeur de la viscosité de la solution (η) contenant le disulfure de phényle puisque ces deux paramètres varient à l'inverse suivant l'équation de Stokes-Einstein :⁷¹

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta a} \quad [4.5]$$

où a représente le rayon de l'espèce qui diffuse (cm) et k est la constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K). Il semble que la taille plus volumineuse du disulfure de 4-cyanophényle affecte peu sa mobilité, probablement dû au fait que cette molécule ne soit pas chargée, ce qui diminue les interactions possibles avec les ions présents en solution.

Dans le EMITFSI, la diffusion des deux espèces thiolates est très similaire, autour de 1×10^{-7} cm²/s. La viscosité légèrement plus élevée de la solution contenant le thiolate de potassium (Tableau 4.3) explique en partie le coefficient de diffusion légèrement plus faible de ce sel. La forme disulfure présente toutefois un coefficient six fois plus élevé. Cette espèce neutre se déplace probablement plus aisément dans ce milieu très dissocié en créant moins d'interaction avec les espèces chargées du liquide ionique qui ont tendance à former des paires d'ions neutres.⁷¹

4.2 Étude des gels électrolytiques

4.2.1 Mesures de la conductivité ionique

Les mesures de résistance permettant de déterminer la conductivité ionique des gels électrolytiques ont été réalisées pour des concentrations inférieures à celles des concentrations optimales des milieux électrolytiques liquides afin d'éviter la

précipitation des couples redox par l'ajout du PVDF qui doit se solubiliser dans le milieu. Le Tableau 4.8 donne la conductivité des gels électrolytiques jugés optimaux à trois températures, soit 25°C, 35°C et 45°C. La température à laquelle a été mesurée la résistance des gels ne dépasse pas 45°C afin de ne pas déformer la cellule en Téflon^{md} utilisée. Il a aussi été noté qu'aux températures supérieures à 45°C, les spectres d'impédance devenaient très difficiles à interpréter. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le gel devenant plus liquide aux températures supérieures fuirait légèrement de la cavité de la cellule. En diminuant le volume du gel à l'intérieur, cela occasionnerait une perte de contact à une des électrodes.

Le Tableau 4.8 montre que la présence d'espèces électroactives et l'élévation de la température contribuent à augmenter la conductivité des gels. Dans les gels

Tableau 4.8

Conductivité ionique à trois températures des gels électrolytiques optimaux contenant les couples redox A et B

Couple redox	Rapport Red : Ox [conc (mM)]	Contenu en PVDF (%)	Température (°C)		
			25	35	45
			σ (mS/cm)		
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA					
Blanc*	0 : 0	20	0,88	1,04	1,26
A	1 : 1 [125 : 125]	20	1,16	1,49	2,52
B	1 : 1 [250 : 250]	20	1,88	2,26	2,93
EMITFSI					
Blanc*	0 : 0	7	5,83	6,76	7,56
A	1 : 1 [7,5 : 7,5]	7	7,03	9,63	12,60
B	3 : 1 [45 : 15]	7	6,05	8,42	10,83

*Blanc : conductivité du gel sans couple redox.

préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, une augmentation de la conductivité est observée avec l'augmentation de la concentration du couple redox, comme le démontre le couple B qui est plus concentré que le couple A.

La Figure 4.7 montre que la conductivité des gels électrolytiques est inférieure à celle des solutions correspondantes, ce qui peut être attribué à une augmentation de la viscosité du milieu qui affecte la mobilité des espèces. Il faut mentionner que la viscosité des gels n'a pu être mesurée, car le viscosimètre ne permet pas des mesures dépassant les 1 000 cP. Les pistons nécessaires pour mesurer des viscosités élevées n'étaient pas disponibles au laboratoire. Toutefois, il était aisé de constater l'augmentation de la viscosité lors de la formation des gels.

Les milieux électrolytiques préparés dans le EMITFSI présentent des conductivités toujours supérieures à celles des milieux préparés dans le mélange de

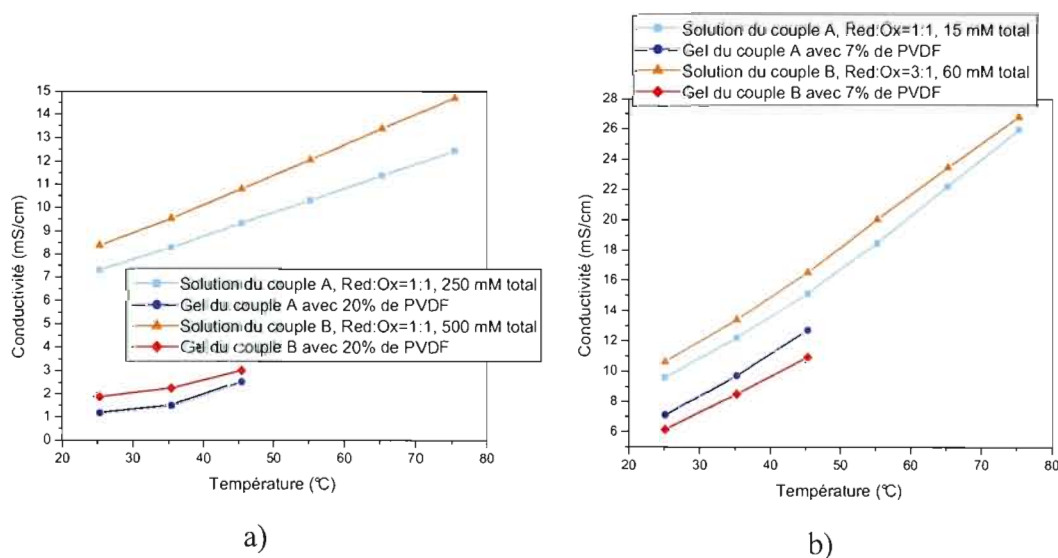


Figure 4.7 Conductivités ioniques en fonction de la température a) des solutions et gels contenant 20% de PVDF avec 250 mM total du couple redox A et 500 mM total du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) des solutions et gels contenant 7% de PVDF avec 15 mM total du couple redox A et 60 mM total du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux.

solvants en raison du nombre beaucoup plus élevé de porteurs de charge amenés par le liquide ionique. Une augmentation plus rapide de la conductivité avec la température est constatée pour les milieux préparés dans le EMITFSI à cause de la forte diminution de la viscosité (Figure 4.4b). La perte de conductivité des gels par rapport aux solutions électrolytiques correspondantes est moins grande lorsque préparés dans le EMITFSI (Figure 4.7). L'ajout de seulement 7% de PVDF aux solutions dans le liquide ionique rend les gels moins fermes que les 20% ajoutés aux électrolytes préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, affectant beaucoup moins la mobilité des espèces. Le gel électrolytique du couple B (Red :Ox =3 :1, 60 mM total) est moins conducteur que celui du couple A (Red :Ox =1 :1, 15 mM) probablement dû à l'augmentation significative de la viscosité du milieu avec l'ajout d'une quantité importante d'espèces redox.

4.2.2 Mesures des coefficients de diffusion

Les mêmes procédure et technique que celles employées pour les solutions ont été utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion des espèces électroactives dans les gels électrolytiques, en se servant cette fois de la cellule en Téflon^{md} (Figure 2.7). Le Tableau 4.9 montre les coefficients de diffusion dans les gels. En comparant avec les valeurs données dans le Tableau 4.7 pour les solutions correspondantes, on constate que les coefficients de diffusion sont inférieurs dans les gels. Cette diminution était attendue puisque l'ajout de PVDF rend les milieux beaucoup plus visqueux, affectant à la baisse la mobilité des espèces.

Il est possible de constater que la mobilité des espèces est réduite dans les gels préparés avec EMITFSI par rapport aux gels préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé pour les électrolytes liquides (Tableau 4.7). Enfin, mentionnons que la forme

Tableau 4.9

Coefficients de diffusion à 22°C des espèces électroactives dans les gels électrolytiques

Espèce électroactive	Concentration (mM)	Contenu en PVDF (%)	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA			
4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u>	20,8	20	$9,4 \times 10^{-8}$
4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	21,6	20	$1,2 \times 10^{-7}$
Disulfure de 4-cyanophényle <u>8</u>	20,1	20	$5,4 \times 10^{-7}$
EMITFSI			
4-cyanobenzénethiolate de potassium <u>4</u>	15,6	7	$6,4 \times 10^{-9}$
4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium <u>7</u>	14,9	7	$1,5 \times 10^{-8}$
Disulfure de 4-cyanophényle <u>8</u>	14,9	7	$6,7 \times 10^{-8}$

disulfure présente un coefficient plus élevé que les formes thiolates pour chacun des milieux, ce qui avait été observé seulement pour les électrolytes liquides préparés avec EMITFSI.

4.3 Analyse par spectroscopie UV-visible

L'analyse des solutions par spectroscopie UV-visible permet de déterminer le domaine d'absorbance des milieux électrolytiques optimaux en terme de rapport molaire Red :Ox et de concentration. Par cette analyse, il est possible de vérifier l'hypothèse voulant que le remplacement du groupement nitro en *para* d'un cycle

aromatique à six atomes de carbone, par un groupement cyano, permet de diminuer la coloration des milieux électrolytiques. La Figure 4.8a montre le domaine d'absorbance des milieux électrolytiques optimaux contenant les couples redox A et B, en comparaison d'un milieu électrolytique composé du 4-nitrobenzénethiolate de potassium et de sa forme disulfure pour un rapport Red :Ox de 1 :1 en concentration totale de 500 mM dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Cette analyse est aussi faite dans EMITFSI en considérant ce dernier couple pour un rapport 1 :1 en concentration totale de 20 mM (Figure 4.8b).

On remarque tout d'abord que le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA n'absorbe pas dans le domaine du visible, mais

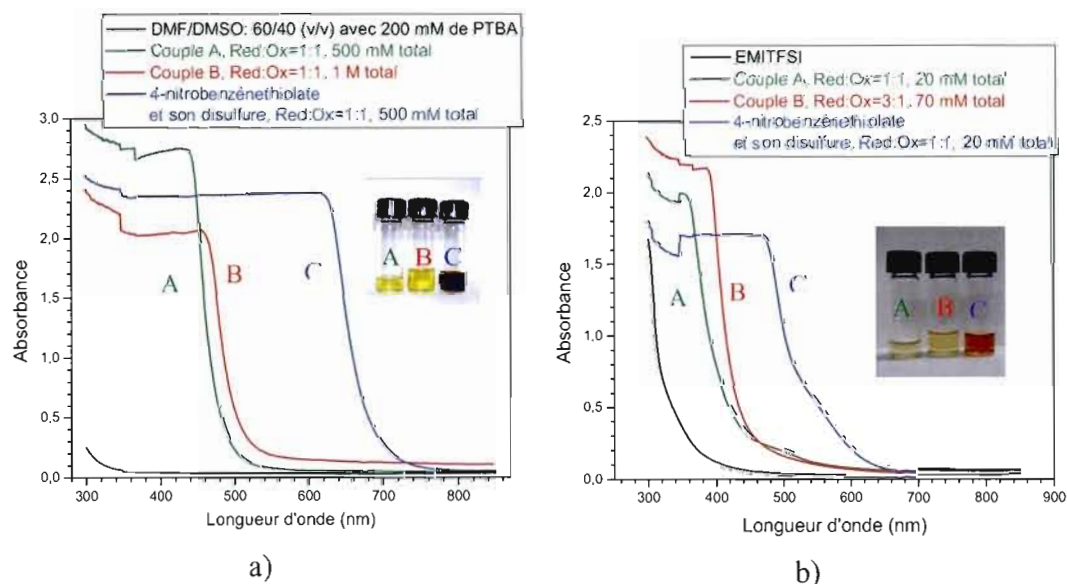


Figure 4.8 Spectres UV-visible : a) des milieux électrolytiques optimaux contenant les couples redox A (Red :Ox =1 :1, 500 mM total) et B (Red :Ox =1 :1, 1 M total), en comparaison avec celui du 4-nitrobenzénethiolate de potassium et de sa forme disulfure pour un rapport Red :Ox =1 :1 en concentration totale de 500 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, et b) des milieux électrolytiques optimaux contenant les couples redox A (Red :Ox =1 :1, 20 mM total) et B (Red :Ox =3 :1, 70 mM total) en comparaison avec celui du 4-nitrobenzénethiolate de potassium et de sa forme disulfure pour un rapport Red :Ox =1 :1 (20 mM total) dans EMITFSI.

plutôt dans l'ultraviolet (UV) à partir de 320 nm. L'absorbance est donc directement reliée à la coloration qu'apportent les espèces redox dissoutes dans ce milieu. Le milieu électrolytique contenant le 4-nitrobenzèthiolate de potassium et son disulfure (Red :Ox =1:1, 500 mM total) absorbe la presque totalité du domaine du visible avec une absorbance débutant dès 720 nm. La solution contenue dans le vial **C** témoigne de cette forte absorbance, en présentant une coloration rouge-brune très foncée. Le couple A absorbe à partir de 500 nm et montre une coloration jaune en solution (vial **A**). Malgré une concentration deux fois plus grande en espèces dissoutes, la solution du couple B (vial **B**) absorbe à partir de 530 nm, ce qui ne constitue pas une perte importante du domaine du visible.

Le EMITFSI, par sa légèrement teinte jaunâtre, absorbe à partir de 400 nm, soit à la frontière entre le domaine du visible et de l'UV. Le milieu électrolytique contenant le 4-nitrobenzèthiolate de potassium et son disulfure (Red :Ox =1 :1, 20 mM total) absorbe toujours une partie du domaine du visible avec une absorbance débutant dès 620 nm. Cette diminution du domaine d'absorbance concorde avec la coloration moins intense du milieu due à une concentration 25 fois plus faible, celle-ci étant limitée par la solubilité des espèces dans ce liquide ionique. Les solutions contenant les couples redox A et B absorbent à partir d'environ 500 nm. Les photographies des solutions en vial démontrent bien la coloration des milieux électrolytiques. Celles-ci sont moins importantes que celles des milieux électrolytiques préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, principalement dû à la concentration plus faible des espèces en solution. À l'analyse de ces spectres, il est possible de constater que le remplacement du groupement nitro, en *para* du cycle aromatique à six atomes de carbone, par un groupement cyano, permet de diminuer la coloration des milieux électrolytiques.

Afin de comparer les coefficients d'absorptivité molaire des différentes espèces redox, la longueur d'onde maximale d'absorbance doit être déterminée pour chacune des espèces en solution. Pour ce faire, les espèces ont été mises en solution séparément pour ensuite enregistrer leur spectre d'absorbance (Figure 4.9). Des concentrations différentes de chacune des espèces ont été nécessaires afin de ne pas saturer le détecteur et de bien voir le maximum d'absorbance. Ce maximum pour la forme disulfure du 4-cyanophényle se situe à 348 nm, et à 364 nm pour les formes 4-cyanobenzénethiolate de potassium et de tétraméthylammonium. Le 4-nitrobenzénethiolate de potassium présente un pic d'absorbance à 442 nm, dû à sa coloration rouge, en plus de celui présent à 348 nm. Étant donné que le EMITFSI absorbe dans la région de la forme disulfure et près du domaine des formes thiolates du 4-cyanobenzène, il n'a pas été possible de faire cette analyse dans ce solvant.

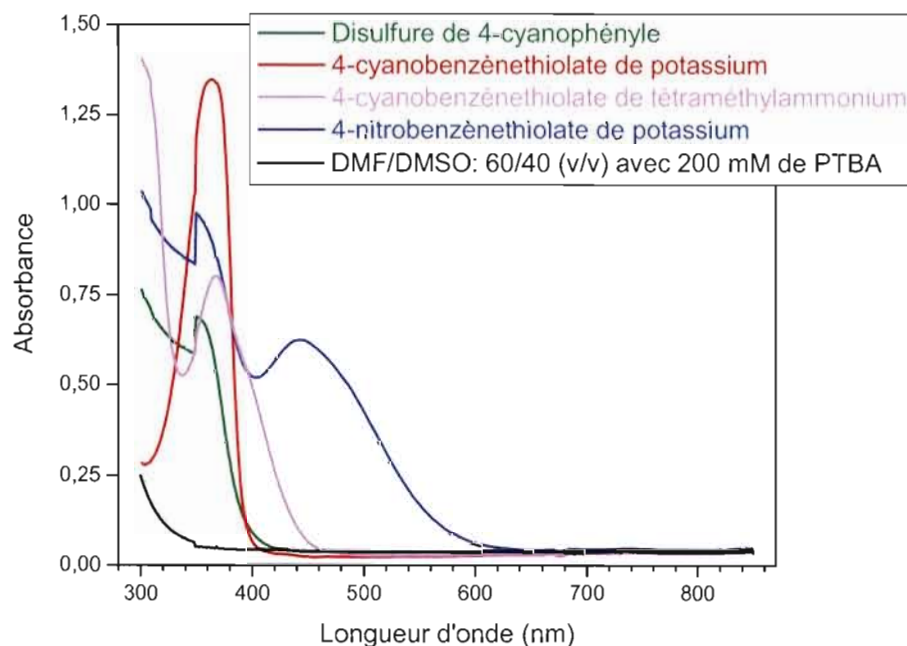


Figure 4.9 Spectres d'absorbance du disulfure de 4-cyanophényle **8** (2×10^{-3} M), du 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4** (1×10^{-4} M), du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** (14×10^{-6} M) et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium **6** (2×10^{-5} M) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.

Puisque l'absorbance d'un rayon monochromatique est directement proportionnelle à la longueur du chemin optique d'un milieu de concentration connue, il est possible d'utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer l'absorptivité molaire, ε , des espèces selon l'Équation 4.6 :

$$\varepsilon = \frac{A}{bC} \quad [4.6]$$

où A est l'absorbance, b la longueur du chemin optique (cm), C représente la concentration (mol/L) et ε l'absorptivité molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Afin de respecter la loi de Beer-Lambert, les solutions ont été diluées de façon à obtenir une absorbance se situant entre 0 et 1 pour chacune des concentrations analysées. Pour éliminer les interférences de la matrice du solvant, l'absorbance des solutions analysées a été déterminée en soustrayant celle du mélange de solvants, soit celle du DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA.

La Figure 4.10 présente l'absorbance en fonction de la concentration des milieux électrolytiques, contenant séparément chaque espèce électroactive, mesurée à la longueur d'onde présentant une absorbance maximale déterminée selon la Figure 4.9, soit 348, 364 et 442 nm. Les droites de régression linéaire présentent une pente égale à εb . Sachant que b vaut 1 cm, la pente de la droite donne directement accès à l'absorptivité molaire dont les valeurs, à chacune de ces longueurs d'onde, sont répertoriées dans le Tableau 4.10. La relation linéaire est vérifiée en obtenant des coefficients de corrélation supérieurs à 0,998 pour les droites de régression (Figure 4.10). La forme disulfure possède un maximum d'absorbance à 348 nm et présente le coefficient d'absorptivité molaire le plus faible, ce qui est conséquent avec le fait que le milieu électrolytique contenant cette forme est incolore. Ensuite, les deux formes thiolates du 4-cyanobenzénethiol présentent un maximum d'absorbance

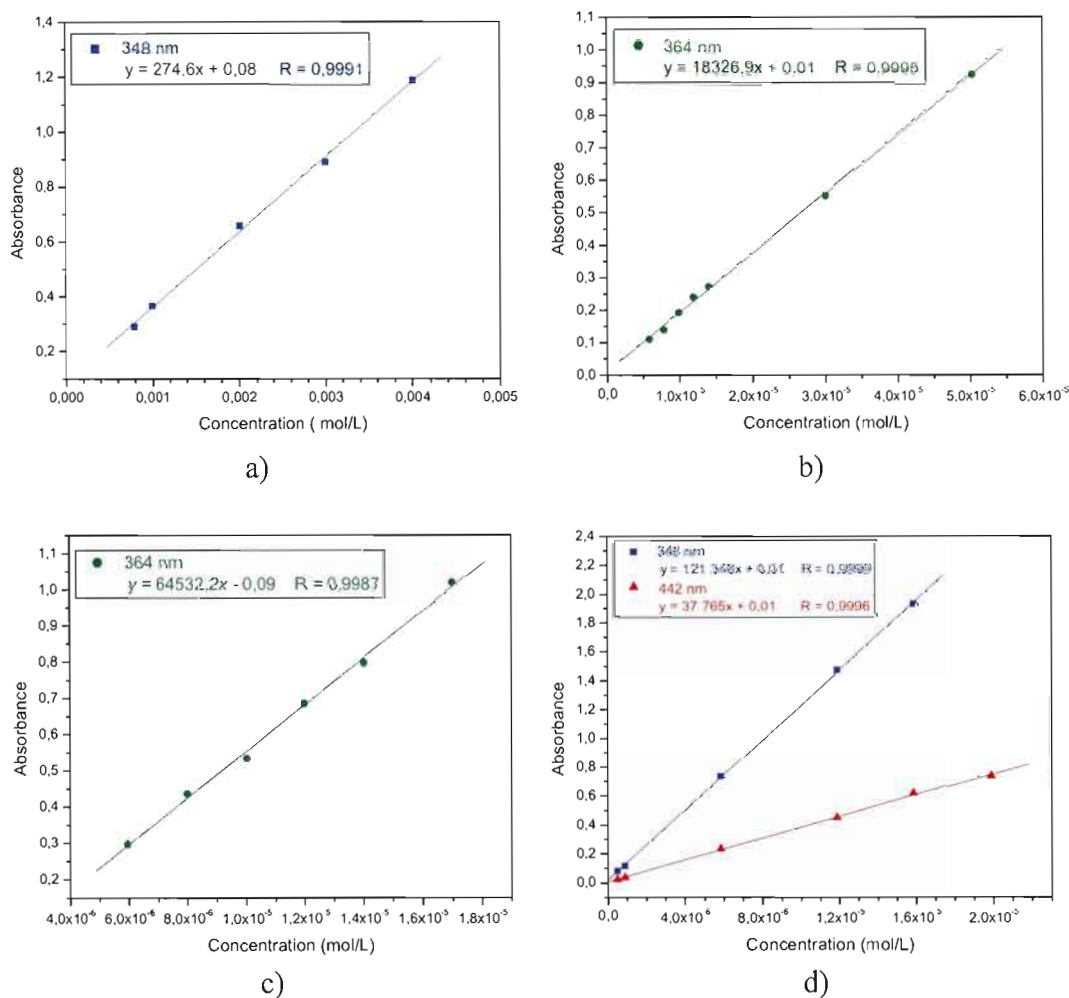


Figure 4.10 Graphiques de l'absorbance en fonction de la concentration pour : a) le disulfure de 4-cyanophényle **8**, b) le 4-cyanobenzènethiolate de potassium **4**, c) le 4-cyanobenzènethiolate de tétraméthylammonium **7** et d) le 4-nitrobenzènethiolate de potassium **6** dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA.

à 364 nm et ont un coefficient d'absorptivité molaire beaucoup plus élevé dû à leur coloration légèrement jaunâtre. Le 4-nitrobenzènethiolate de potassium présente deux maxima d'absorbance. En effet, l'ajout du chromophore nitro au cycle aromatique fait en sorte d'étendre la délocalisation électronique, entraînant l'absorption maximale de la lumière à une longueur d'onde plus élevée, soit 442 nm, en plus du maximum présent à 348 nm.⁷² Le coefficient d'absorptivité molaire est

Tableau 4.10

Absorptivité molaire des espèces électroactives aux longueurs d'onde d'absorbance maximale

Composé	Longueur d'onde (nm)		
	348	364	442
	Absorptivité molaire ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
Disulfure de 4-cyanophényle 8	275	----	----
4-cyanobenzénethiolate de potassium 4	----	18 327	----
4-cyanobenzénethiolate de tetraméthylammonium 7	----	64 532	----
4-nitrobenzénethiolate de potassium 6	121 348	----	37 765

plus significatif à 348 nm puisque c'est à cette longueur d'onde que se situe le principal maximum d'absorbance. Il faut noter que plusieurs dilutions ont été nécessaires afin de respecter le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert. Malgré des absorbances mesurées à 348 nm qui sont supérieures à 1,0 pour les solutions du 4-nitrobenzénethiolate de potassium, le coefficient de corrélation est satisfaisant avec une valeur de 0,999 (Figure 4.10d). La difficulté d'effectuer des dilutions permettant de satisfaire au domaine d'absorbance inférieur à 1,0 pour les deux longueurs d'onde explique cette déviation.

La coloration jaune des milieux électrolytiques contenant les formes thiolates dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) peut provenir d'un effet de solvatochromie qui est défini comme étant la modification du spectre d'absorbance d'un composé en solution relié au solvant.⁷³ En effet, la coloration des milieux électrolytiques n'est pas toujours présente lors de la dissolution des espèces dans divers solvants. Les milieux électrolytiques sont incolores lorsque les formes thiolates sont dissoutes dans l'eau, le méthanol ou l'éthanol. Les spectres UV-visible n'ont démontré aucune

absorbance jusqu'à 330 nm. Une très légère coloration est perçue lorsque les espèces thiolates sont dissoutes dans l'acétone ou l'acétonitrile et celle-ci s'intensifie lors de leur dissolution dans le DMF, le DMSO ou le mélange de ces solvants en proportion de 60/40 (v/v). Ce déplacement du maximum d'absorption des thiolates vers de plus grandes longueurs d'onde dans un solvant au moment dipolaire plus élevé, comparativement à la position de la bande d'absorption dans un solvant au moment dipolaire plus faible, se nomme effet hypsochrome.⁷³ Il est important de mentionner que selon Reichardt, il n'y a pas de corrélation directe entre la constante diélectrique ou le moment dipolaire du solvant et l'énergie de transition électronique de laquelle est associée l'apparition de la coloration.⁷⁴ Les interactions entre le thiolate et le solvant peuvent provenir d'interactions spécifiques, comme par exemple la formation de liaisons hydrogène (avec DMF) ou encore des liaisons de type donneur d'électron-accepteur d'électron, et non-spécifiques, dont l'interaction de dispersion et l'interaction dipôle-dipôle.⁷⁵ Ces interactions modifient les niveaux d'énergie permettant des transitions électroniques, soit les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.⁷⁵

CHAPITRE V

CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

5.1 Étude des électrolytes liquides

5.1.1 Étude de chaque forme réduite 4 et 7, et de la forme oxydée 8

Après une caractérisation chimique complète assurant la nature et la pureté des espèces synthétisées voulues, une caractérisation par voltampérométrie cyclique est nécessaire afin de connaître leurs propriétés électrochimiques et surtout de prouver l'existence du couple redox thiolate/disulfure. Pour ce faire, des solutions de chacune des espèces électroactives, soit le 4-cyanobenzénethiolate de potassium 4, le 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium 7 et le disulfure de 4-cyanophényle 8, à une concentration de 20 mM dans le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, ont été préparées séparément. Une analyse par voltampérométrie cyclique à une électrode de platine (Pt) a été effectuée pour chacune des solutions préparées, à une vitesse de balayage de 50 mV/s (Figure 5.1).

Tout d'abord, l'analyse de la forme réduite, soit les deux thiolates 4 (Figure 5.1a) et 7 (Figure 5.1b), indique la présence d'un pic intense d'oxydation et d'un faible pic de réduction sur les voltampérogrammes cycliques (VCs). Le potentiel du pic anodique (E_{pa}) se situe à 0,94 V versus la pseudo-référence d'argent

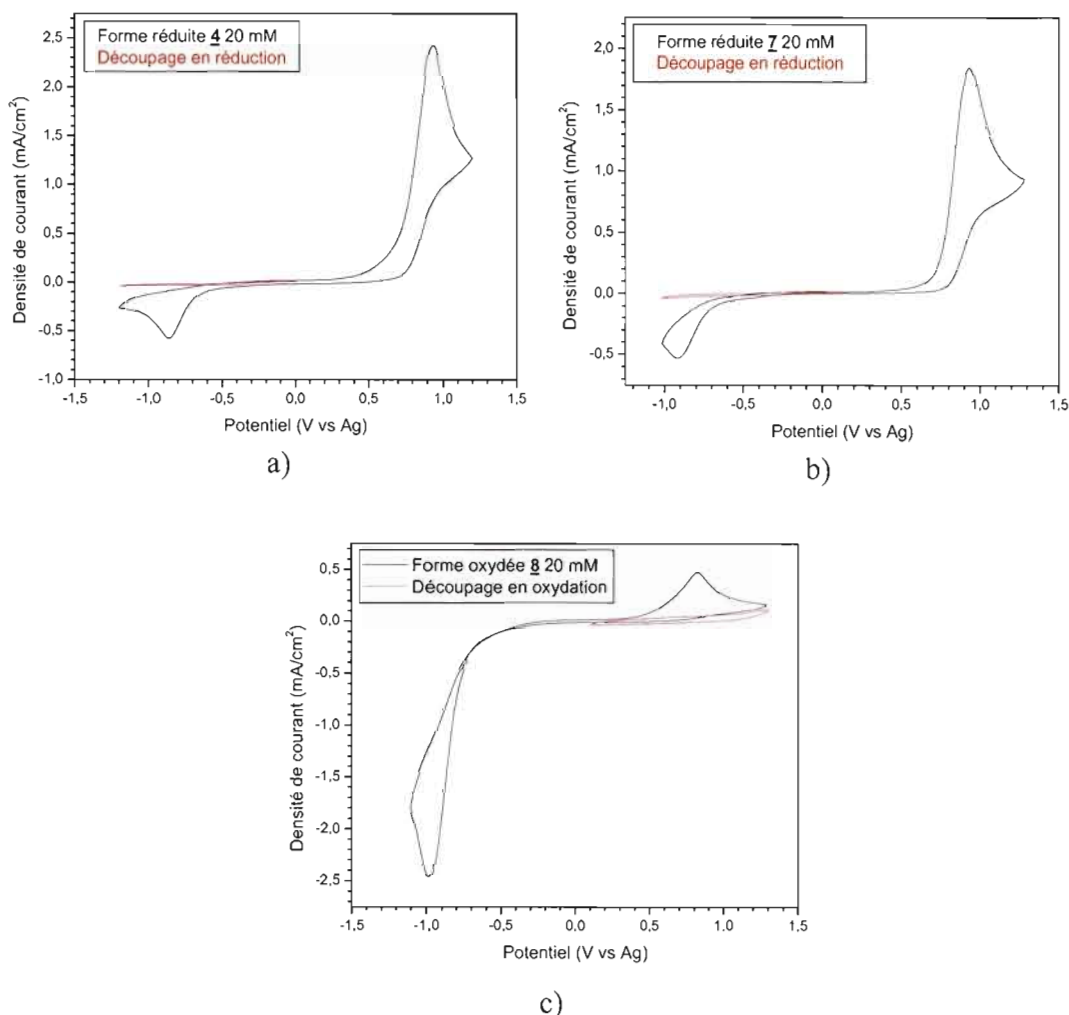


Figure 5.1 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzenthioate de potassium **4**, b) la forme réduite, le 4-cyanobenzenthioate de tétraméthylammonium **7**, et c) la forme oxydée, le disulfure du 4-cyanophényle **8** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

et, tel que mentionné, l'intensité de la densité de courant est beaucoup plus élevée pour le processus d'oxydation (J_{pa}) que pour celui de réduction (J_{pc}), car seule la forme thiolate est présente au départ. La forme disulfure est en plus faible quantité, puisqu'elle est probablement l'espèce générée lors du processus d'oxydation et qui contribue au courant du pic cathodique. Le découpage en réduction, indiqué par la

courbe en rouge sur la Figure 5.1a et b, a ensuite été effectué. Celui-ci consiste en un balayage de potentiel qui s'effectue du potentiel en circuit ouvert vers les potentiels cathodiques uniquement. L'espèce oxydée n'étant pas générée dans le milieu, le courant de réduction devrait alors diminuer avec le nombre de cycles si cette vague est liée à celle d'oxydation. La diminution observée du courant de réduction, après cinq cycles, démontre bien qu'une relation existe entre les deux vagues. La réduction de la forme disulfure (Figure 5.1c) s'effectue à un potentiel de $-1,00\text{ V vs Ag (E}_{pc})$ et l'intensité de la densité de courant est dans ce cas beaucoup plus élevée pour le pic cathodique que pour celui anodique, puisque seule la forme oxydée est présente en solution au départ. Afin de prouver que le pic d'oxydation est attribué à l'oxydation de la forme thiolate, générée par la réduction de la forme disulfure, un découpage en oxydation a été effectué. Ici, le balayage débute au potentiel en circuit ouvert, puis vers les potentiels anodiques pour se terminer au potentiel en circuit ouvert. Si le courant observé durant ce découpage diminue avec les cycles, comme il est démontré à la Figure 5.1c, c'est que les processus sont reliés. Ces découpages permettent de conclure que les réactions de réduction et d'oxydation sont bien reliées l'une à l'autre.

Enfin, une quantité correspondant à 20 mM de la forme disulfure de 4-cyanophényle a été ajoutée à la solution électrolytique contenant le 4-cyanobenzènthiolate de potassium afin de vérifier que la vague de réduction observée sur les VCs était bien celle correspondant à la réduction de la forme disulfure provenant de l'oxydation de la forme thiolate (Figure 5.2a). La preuve permettant de s'assurer que la réduction de la forme disulfure génère la forme thiolate est faite par l'ajout d'une concentration de 20 mM de 4-cyanobenzènthiolate de potassium à la solution contenant déjà 20 mM de disulfure de 4-cyanophényle (Figure 5.2b).

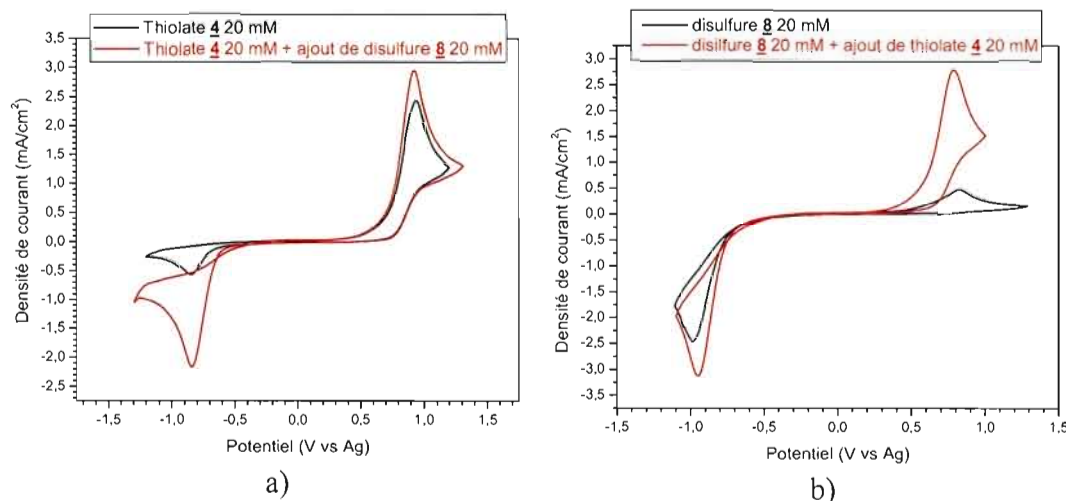


Figure 5.2 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4** (20 mM) avec ajout de la forme disulfure **8** (20 mM), et b) la forme oxydée, le disulfure de 4-cyanophényle **8** (20 mM) avec ajout de la forme thiolate **4** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

La superposition des VC (Figure 5.2) indique l'existence d'une seule vague de réduction et d'oxydation. L'ajout de la forme disulfure à la solution de **4** provoque une augmentation significative de l'amplitude de la densité de courant du pic cathodique et une petite augmentation de l'amplitude de celle du pic anodique. L'augmentation du courant, par ajout de cette forme disulfure, prouve que l'oxydation de la forme thiolate **4** génère l'espèce **8**. L'ajout de la forme réduite **4** à la solution de **8** provoque une augmentation significative de l'amplitude de la densité de courant du pic anodique et une plus faible augmentation de l'amplitude de celle du pic cathodique. Les vagues étant situées environ au même potentiel, il est maintenant possible de conclure que les processus électrochimiques se font bien selon le mode proposé précédemment, soit l'oxydation de la forme thiolate en disulfure, pour le processus anodique, et la réduction de la forme disulfure en thiolate, pour le processus cathodique. L'existence du couple redox thiolate/disulfure est donc confirmée.

Il a été mentionné que les deux sels **4** et **7** ne formaient qu'une seule espèce électrochimiquement active, soit l'espèce thiolate, et que le cation n'intervenait pas dans le processus électrochimique. Toutefois, le cation affecte légèrement les paramètres électrochimiques liés à l'oxydation de la forme thiolate. Cet effet du remplacement du cation sur la forme thiolate est démontré en comparant les VCs d'une solution de 20 mM de chacune des espèces **4** et **7** (Figure 5.3).

La superposition des VCs permet de constater que l'apparence des courbes est très similaire et démontre les mêmes processus électrochimiques. Le remplacement d'un cation alcalin par un cation organique ne change pas la réaction, indiquant que c'est l'anion thiolate qui est responsable du transfert électronique en s'oxydant en disulfure, et confirme que le cation ne joue pas de rôle dans ce transfert faradique. Toutefois, l'intensité des courants est différente, particulièrement en oxydation. Le

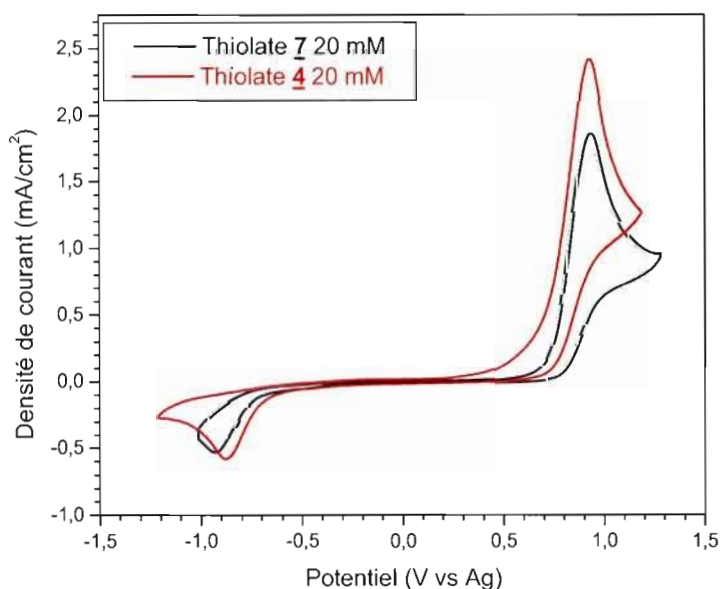


Figure 5.3 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution de la forme réduite, le 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4** (20 mM) ou le 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7** (20 mM) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

fait d'avoir un cation plus volumineux, tel que le tétraméthylammonium, diminue la mobilité du thiolate en ayant un coefficient de diffusion ($3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) inférieur à celui du composé **4** ($9,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), ce qui explique la densité de courant plus faible pour le 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium et le ΔE_p légèrement plus grand (associé à une conductivité légèrement plus faible : Tableau 4.4) que pour son homologue, le 4-cyanobenzèthiolate de potassium (courbe rouge), pour une même concentration.

Afin de déterminer le comportement électrochimique et la réversibilité du système redox, la vitesse de balayage a été modifiée pour des solutions contenant les espèces électroactives seules (**4**, **7** et **8**) à une concentration de 20 mM dans le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.4).

L'apparition de pics bien définis indique la présence d'un régime en diffusion linéaire semi-infini.⁷⁶ Le système redox thiolate/disulfure est un système irréversible dont le transfert électronique est très lent à l'électrode avec un ΔE_p d'au minimum 1,6 V, même à la plus faible vitesse de balayage, soit 10 mV/s. Cela est très loin des 59 mV nécessaires pour un électron échangé lorsqu'il est question d'un système réversible. De plus, le rapport de la densité de courant des pics n'est pas unitaire. L'augmentation de la vitesse de balayage a pour incidence de décaler le pic d'oxydation vers des potentiels plus anodiques et celui de réduction vers des potentiels plus cathodiques pour chacune des espèces étudiées.

Afin de vérifier si le système est contrôlé par un régime diffusionnel, le graphique du courant de pic associé au processus en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage doit être tracé. Si le système est contrôlé par la diffusion, une droite est obtenue. Cette représentation graphique est basée sur l'Équation 5.1 dérivée de celle de Randles-Sevcik (Équation 2.9) qui, pour un système irréversible,

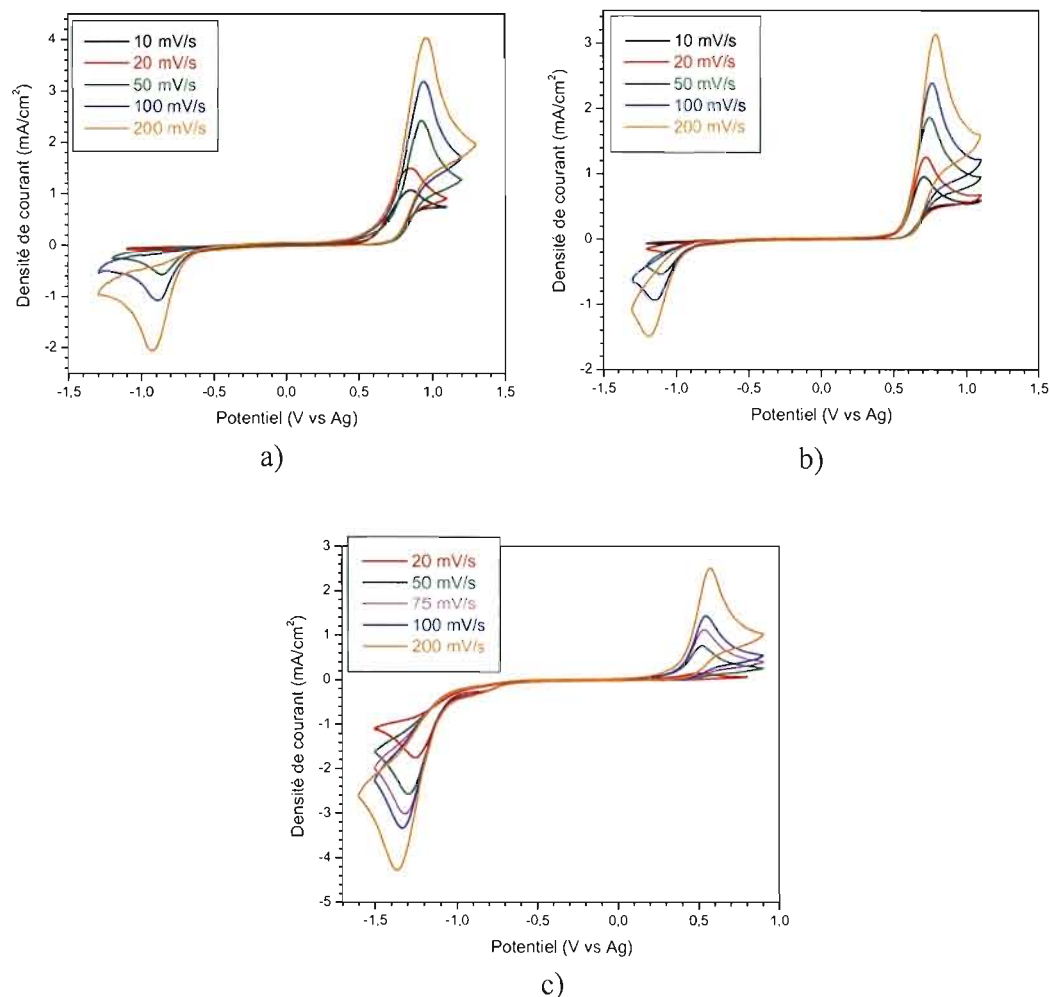


Figure 5.4 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'une solution à une concentration de 20 mM de : a) la forme réduite, le 4-cyanobenzénethiolate de potassium **4**, b) le 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium **7**, et c) la forme oxydée, le disulfure de 4-cyanophényle **8** dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA à différentes vitesses de balayage.

fait une relation linéaire entre le courant de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage :⁵⁶

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C^* v^{\frac{1}{2}} \quad [5.1]$$

où I_p est le courant du pic (A), α le coefficient de transfert, A représente l'aire de la surface de l'électrode (cm^2), D est le coefficient de diffusion de l'espèce (cm^2/s), C^* la concentration de l'espèce à l'équilibre, là où le champ électrique ne se fait plus sentir (mol/cm^3), et v la vitesse de balayage (V/s).

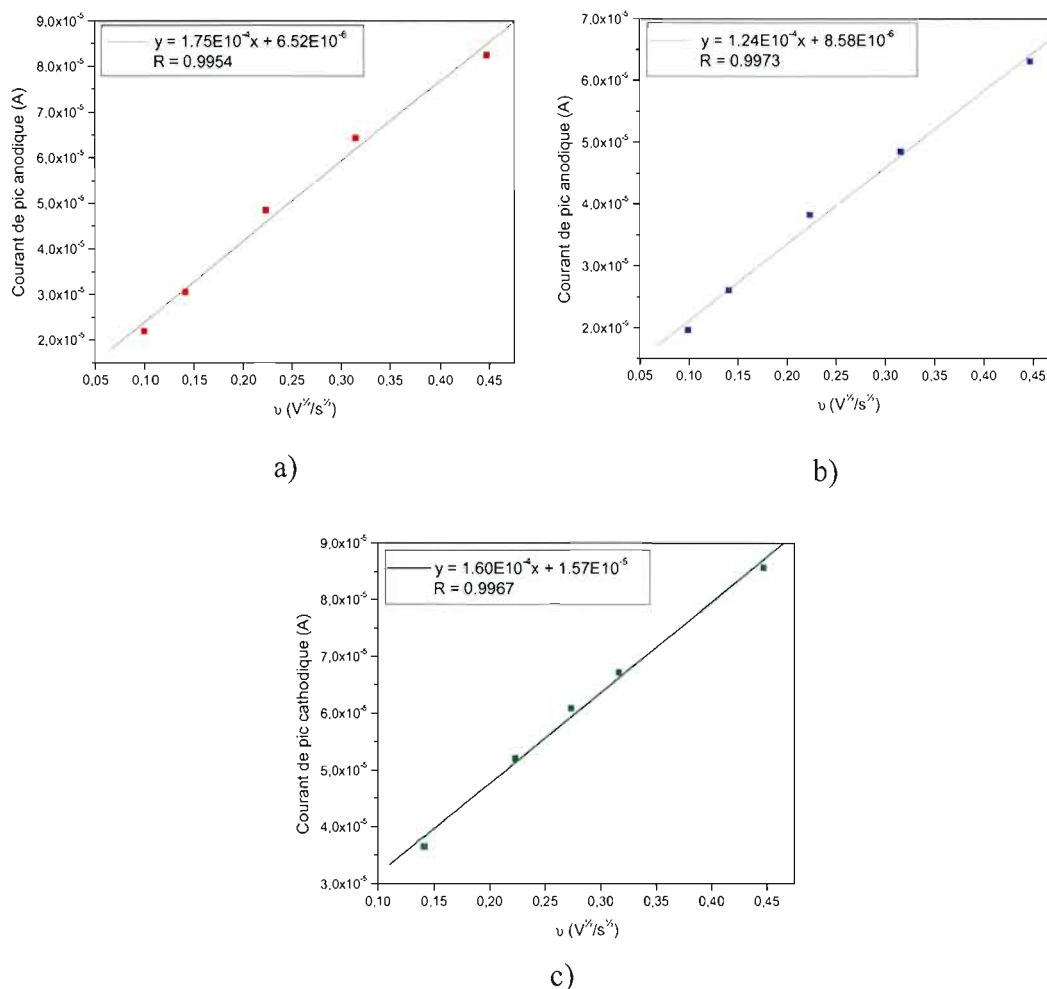


Figure 5.5 Représentation : a) du courant anodique de l'espèce thiolate 4 et b) de l'espèce thiolate 7, et c) du courant cathodique de l'espèce disulfure 8 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des solutions à une concentration de 20 mM dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA.

La représentation graphique de l'intensité du courant de pic anodique, pour les espèces thiolates **4** et **7**, et cathodique, pour l'espèce disulfure **8**, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage présente une relation linéaire avec un coefficient de corrélation variant entre 0,9954 et 0,9973 (Figure 5.5). L'obtention d'une droite confirme que les espèces sont soumises à un régime diffusionnel, et donc, que le courant en oxydation est limité par la diffusion des espèces thiolates, tandis que celui en réduction est limité par la diffusion du disulfure.

5.1.2 Optimisation du rapport molaire Red :Ox dans les deux milieux électrolytiques

Le fonctionnement de la pile solaire nécessite que les deux espèces soient présentes en solution. L'étude de différents rapports molaires forme réduite :forme oxydée (Red :Ox) permet de varier les caractéristiques électrochimiques du couple redox (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , J_{pa} , J_{pc} , E^0) et de déterminer le rapport optimal entre les deux formes. Cela a été fait pour le couple A (4-cyanobenzénethiolate de potassium/ disulfure de 4-cyanophényle) et le couple B (4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium/ disulfure de 4-cyanophényle) dans les deux milieux, soit le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et le EMITFSI. Les rapports ont été préparés en maintenant constante la concentration totale des deux espèces à 20 mM, ce qui signifie que seule la proportion entre ces deux espèces a été variée.

La Figure 5.6 montre les VCs obtenus pour chacun des rapports (1 :1, 2 :1 et 3 :1) des couples A et B dans les deux milieux, ainsi que du solvant seul, sans espèces électrochimiquement actives (courbes noires). Il est possible de constater que les principales vagues de réduction et d'oxydation sont attribuables aux espèces redox présentes en solution et que le solvant ne contribue pas au courant. Le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA est stable sur la plage de potentiel comprise entre -1,5 et 1,5 V vs Ag (Figure 5.6a et b) et le balayage entre

-1,6 et 1,3 V ne dégrade pas le EMITFSI (Figure 5.6c et d). Ce liquide ionique présente un courant capacitif notable, c'est pourquoi la densité de courant n'est pas nulle lors du balayage de potentiel. La présence d'épaulements sur les VC's de certains des rapports analysés dans le EMITFSI provient du fait que le nombre de

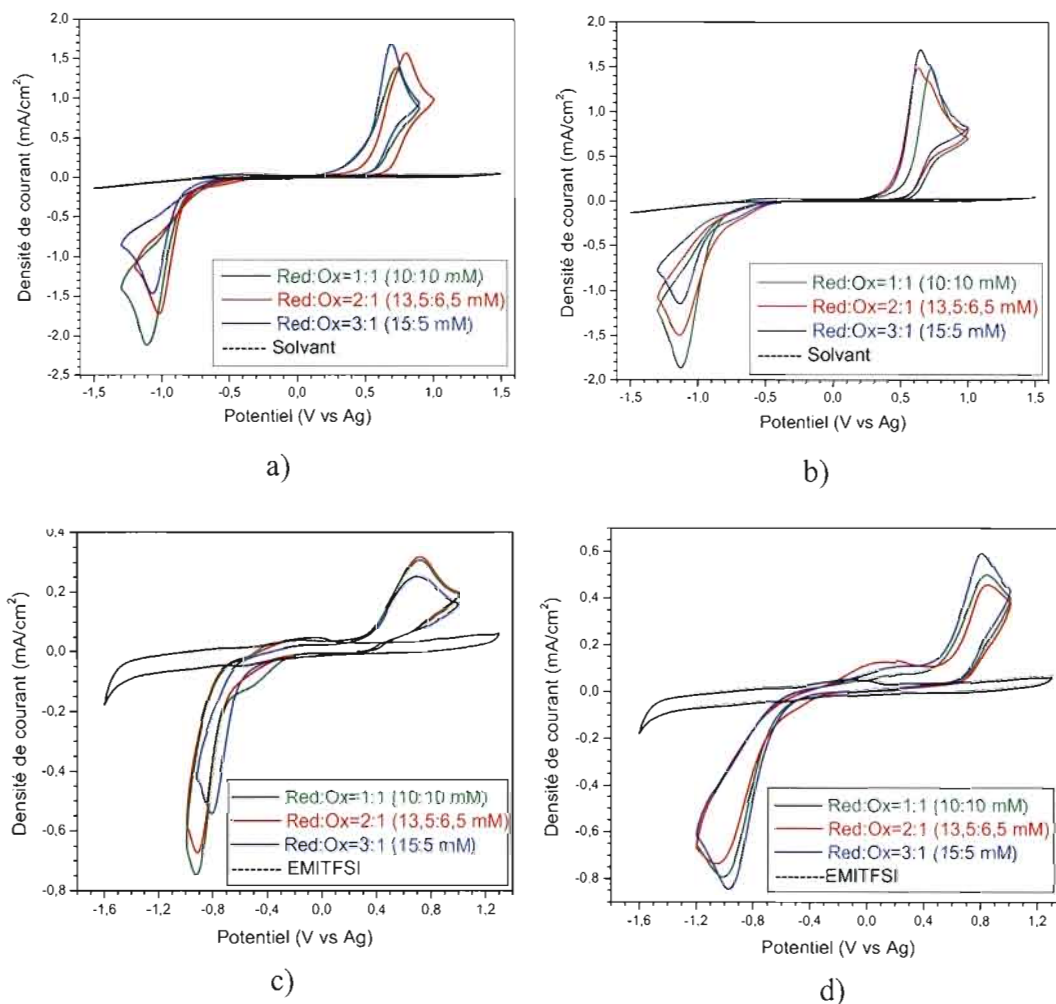


Figure 5.6 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5 à 15) à une électrode de platine d'une solution 20 mM : a) du couple redox A et b) du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A et d) du couple redox B dans EMITFSI avec différents rapports Red :Ox. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

cycles effectués est inférieur aux autres rapports, soit de 5 seulement comparativement à 15 pour ceux ne présentant pas d'épaulement. La présence d'impuretés à la surface de l'électrode, malgré un polissage soigné, peut contribuer à ces courants résiduels qui s'estompent avec le nombre de cycles.

Il est anticipé que les densités de courant en oxydation (J_{pa}) s'intensifient avec l'augmentation de la proportion de la forme réduite dans les rapports Red :Ox, soit $3:1 > 2:1 > 1:1$. Évidemment, il en est de même pour les densités de courant en

Tableau 5.1

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.6 (différents rapports molaires Red :Ox)

Couple redox	Rapport Red :Ox	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E^{0'}$		J_{pa}	$ J_{pc} $	$J_{pa}/ J_{pc} $
		(V vs Ag)	(V vs Ag)	(V)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA									
A	1 :1	0,73	-1,11	1,84	-0,19	-0,05	1,37	2,12	0,65
	2 :1	0,80	-1,02	1,82	-0,11	0,03	1,56	1,72	0,91
	3 :1	0,70	-1,07	1,77	-0,19	-0,05	1,67	1,47	1,14
B	1 :1	0,73	-1,13	1,86	-0,20	-0,06	1,47	1,87	0,79
	2 :1	0,64	-1,14	1,78	-0,25	-0,11	1,47	1,50	0,98
	3 :1	0,65	-1,13	1,78	-0,24	-0,10	1,70	1,15	1,48
EMITFSI									
A	1 :1	0,71	-0,93	1,64	-0,11	-0,13	0,24	0,68	0,35
	2 :1	0,70	-0,92	1,62	-0,11	-0,13	0,25	0,60	0,42
	3 :1	0,70	-0,81	1,51	-0,06	-0,08	0,18	0,47	0,38
B	1 :1	0,84	-1,01	1,85	-0,09	-0,11	0,40	0,72	0,56
	2 :1	0,84	-1,06	1,90	-0,11	-0,13	0,39	0,67	0,58
	3 :1	0,81	-0,97	1,78	-0,08	-0,10	0,52	0,77	0,68

réduction (J_{pc}) qui devraient augmenter avec une plus grande concentration en espèce oxydée, soit $1:1 > 2:1 > 3:1$. Pour les rapports Red :Ox des couples A et B préparés dans le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.6a et b), l'observation des densités de courant correspond aux tendances attendues pour les processus d'oxydation et de réduction. Le rapport Red :Ox considéré optimal dans ce milieu, pour les couples A et B, est le rapport 1 :1, puisque la contribution du courant de réduction est plus grande pour ce rapport, comparativement à la contribution du courant d'oxydation qu'apporte le rapport 3 :1. En prenant l'exemple du couple A, tel que le démontre le Tableau 5.1, l'écart de la densité de courant de réduction est beaucoup plus grand pour le rapport 1 :1 versus le 2 :1 ($0,40 \text{ mA/cm}^2$) que ne l'est la différence entre la densité de courant d'oxydation des rapports 3 :1 et 2 :1 ($0,11 \text{ mA/cm}^2$). Les autres paramètres électrochimiques du couple, tels que E_{pa} , E_{pc} , et ΔE_p , présentent peu de variation entre les différents rapports. Par exemple, les valeurs de E_{pa} se situent entre 0,70 V et 0,80 vs Ag, tandis que celles de E_{pc} varient de -1,02 à -1,11 V vs Ag, soit une différence maximale respective de 100 et 90 mV. Ces variations de potentiel n'ont pas d'impact aussi significatif que celles des densités de courant. Le ΔE_p des différents rapports (couples A et B) présente aussi une faible variation, se situant entre 1,77 et 1,86 V, ce qui ne change pas le caractère très irréversible des systèmes redox. Le potentiel standard apparent ($E^{0'}$) des deux couples dans ce milieu, référé selon l'ENH, n'est pas suffisamment positif pour aucun des rapports. Il faut noter que ce potentiel est une approximation qui a été calculée selon l'Équation 2.2, qui est valide pour un système réversible, alors que nos couples redox sont irréversibles.⁵⁶ Les valeurs se situent entre 0,03 et -0,11 V vs ENH, ce qui est loin de la valeur de 0,35 V recherchée afin d'augmenter le photovoltage de la pile.

Dans le EMITFSI, les tendances observées, en terme de densité de courant pour les processus d'oxydation et de réduction, sont assez différentes de celles

observées dans le mélange de solvants. Cette fois, l'ordre anticipé des rapports dans ce milieu n'est pas respecté. Pour le couple A, une inversion de l'ordre de la densité de courant des rapports est observée en oxydation (Figure 5.6c) : le rapport 3 :1 présente la plus faible densité de courant. Le rapport 2 :1 présente la densité de courant la plus élevée, mais très similaire à celle que du mélange 1 :1. C'est que lors du premier cycle, la densité de courant en réduction étant plus élevée pour les rapports 2 :1 et 1 :1, le processus génère beaucoup d'espèces réduites qui s'additionnent aux espèces déjà présentes en solution, augmentant ainsi leur concentration. La concentration ayant maintenant changé dans le milieu, par rapport à ce qui était présent au départ, explique l'ordre inversé des rapports pour le processus d'oxydation, le rapport 2 :1 et 1 :1 présentant des densités de courant presque identiques et supérieures à celle du rapport 3 :1. Il faut noter que la viscosité du milieu électrolytique de rapport 1 :1 est la plus basse parmi celles des trois rapports (Tableau 4.3) et que la conductivité des électrolytes 2 :1 et 1 :1 sont similaires à 25°C (Tableau 4.5). Les densités de courant cathodiques sont au moins deux fois plus élevées que celles anodiques, laissant croire que le processus de réduction de la forme disulfure est très favorisé dans ce milieu. Un coefficient de diffusion du disulfure de 4-cyanophényle supérieur à celui du 4-cyanobenzénethiolate de potassium (Tableau 4.7) pourrait expliquer cette observation. Le rapport Red :Ox considéré optimal pour le couple A est le rapport 1 :1 dû à la plus grande densité de courant cathodique pour ce rapport.

En ce qui concerne le couple B (Figure 5.6d), l'ordre observé des rapports Red :Ox est bien différent et présente plusieurs particularités. Tout d'abord, le Tableau 5.1 dénote une densité de courant en oxydation légèrement plus grande pour le rapport 1 :1 versus le 2 :1. Cette inversion peut s'expliquer par le fait que dès le premier cycle, la densité de courant en réduction étant plus intense, il se produit plus d'espèces réduites qui s'additionnent aux espèces déjà présentes en solution, ce qui en

augmente la concentration et contribue à un pic anodique plus intense. Pour ce qui est du pic cathodique plus intense pour le rapport 3 :1, il faut regarder dès le premier cycle pour constater que, lors du balayage en oxydation, la densité de courant est plus grande que celle des autres rapports, formant donc plus d'espèces oxydées qui viennent s'ajouter à celle déjà présentes en solution. Ce rapport 3 :1 pour le couple B dans EMITFSI est considéré optimal dû à ces densités de courant plus intenses pour les deux processus en plus d'avoir un ΔE_p plus faible que celui des autres rapports, ce qui se traduit par une moins grande irréversibilité. Notons que l'ordre des rapports pour les densités de courant suit celle des conductivités à 25°C, soit 3 :1 > 1 :1 > 2 :1 (Tableau 4.5). Tel que déjà mentionné, les autres paramètres électrochimiques, dont E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p et $E^{0'}$, ne présentent pas de variation aussi importante que celle des densités de courant pour modifier le choix des rapports optimaux. Les valeurs de J_{pa} et $|J_{pc}|$ observées dans le EMITFSI sont de deux à cinq fois inférieures à celles observées dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Ces différences de densités de courant seraient attribuables à la grande viscosité du EMITFSI, qui diminue la mobilité des espèces électroactives par rapport au mélange de solvants moins visqueux, alors que les VCs ont tous été enregistrés à une température d'environ 22°C.

En résumé, les rapports Red :Ox optimaux pour les milieux électrolytiques contenant les couples A et B ont été déterminés comme étant :

- i. Dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA : couple A, rapport 1 :1, et couple B, rapport 1 :1;
- ii. Dans EMITFSI : couple A, rapport 1 :1, et couple B, rapport 3 :1.

5.1.3 Optimisation de la concentration totale pour les rapports Red :Ox optimaux dans les deux milieux électrolytiques

Suite à l'optimisation des rapports Red :Ox avec une concentration totale constante de 20 mM, la concentration maximale de ce rapport, jusqu'à saturation des espèces, a été déterminée. Cette étude de solubilité permettra de savoir si la concentration des espèces redox constituant les couples peut atteindre le 1 M désiré pour le fonctionnement de la pile solaire, et ainsi vérifier notre hypothèse voulant que le cation tétraméthylammonium puisse augmenter la solubilité de la forme réduite dans les solvants organiques utilisés.

Les premiers effets remarquables de l'augmentation de la concentration totale sur les VC's de la Figure 5.7 sont une augmentation de l'intensité des densités de courant, autant pour le processus d'oxydation que pour celui de réduction, ainsi qu'un décalage des pics vers des potentiels anodiques, pour l'oxydation, et cathodiques, pour la réduction. L'augmentation du nombre de porteurs de charge, par l'élévation de la concentration des espèces redox en solution, explique certainement l'augmentation de la densité de courant. Le décalage des pics se traduit par un élargissement du ΔE_p avec l'augmentation de la concentration. Il est plus facilement observable dans le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.7a et b), puisqu'un plus grand éventail de concentrations y fut obtenu comparativement au milieu dans EMITFSI (Figure 5.7c et d), où la solubilité des espèces est plus limitée. Ce décalage est associé aux processus de diffusion des espèces électroactives.⁷⁷ Dans une solution de plus grande concentration, il y a plus d'espèces au voisinage de l'électrode, ce qui contribue à augmenter les densités de courant. De plus, le potentiel nécessaire à l'obtention du courant limite sera plus élevé puisqu'il sera plus difficile d'épuiser les espèces électroactives dans la région entourant l'électrode.

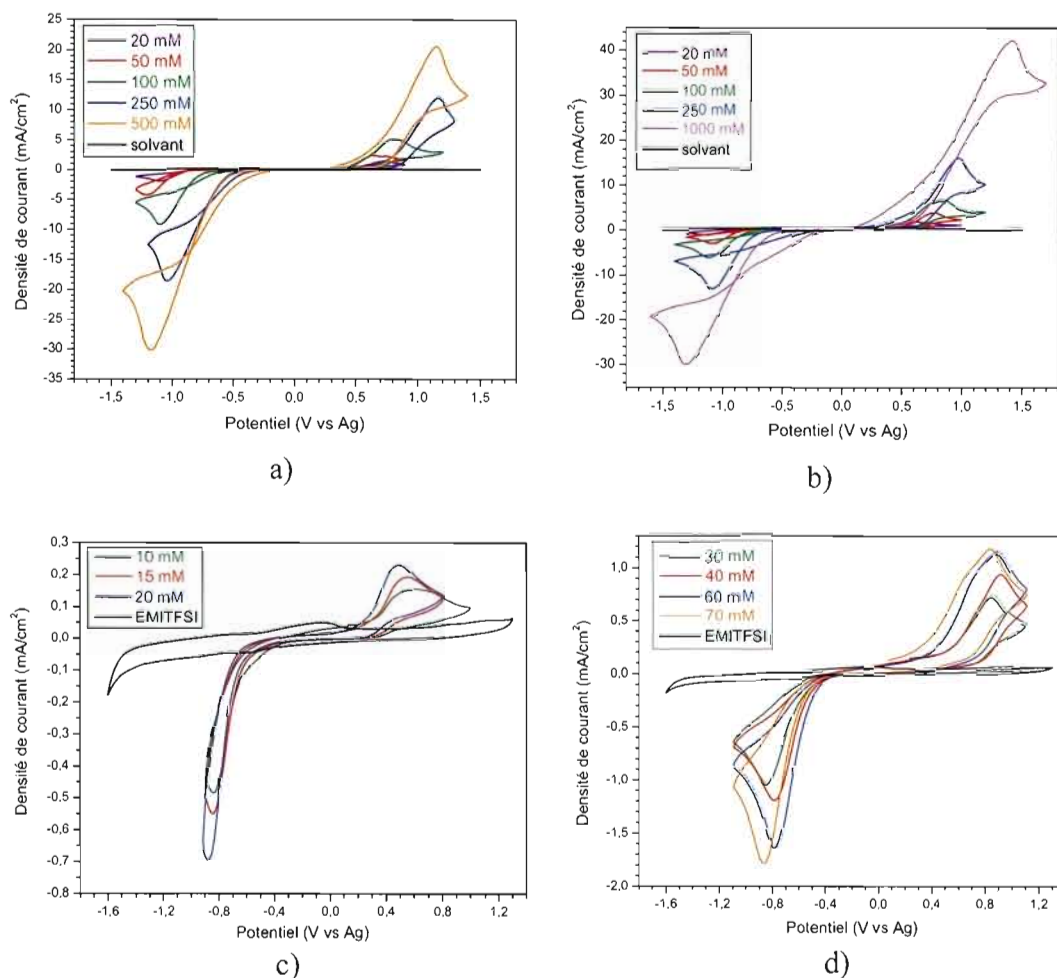


Figure 5.7 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine : a) du couple redox A de rapport Red:Ox = 1 : 1 et b) du couple redox B de rapport Red:Ox = 1 : 1 dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A de rapport Red:Ox = 1 : 1 et d) du couple redox B de rapport Red:Ox = 3 : 1 dans EMITFSI à différentes concentrations. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Dans le EMITFSI, il est possible d'apprécier l'augmentation des densités de courant avec la concentration, mais le décalage des vagues décrit précédemment semble moins prononcé. Il faut dire que la variation de la concentration est bien inférieure dans ce milieu. Pour le couple A (Figure 5.7c), il a fallu diminuer la concentration du rapport 1 : 1 à 15 et 10 mM pour voir l'effet de cette concentration,

puisque à 20 mM, la solution était déjà saturée. Pour le couple B (Figure 5.7d), la concentration a été variée entre 30 et 70 mM.

La Figure 5.8 démontre l'effet du remplacement d'un cation alcalin, tel le potassium, par un cation organique, tel le tétraméthylammonium, sur la concentration des solutions pouvant être atteinte à saturation et permet de comparer les propriétés électrochimiques obtenues par voltampérométrie cyclique. Ces comparaisons sont faites en utilisant les rapports Red:Ox optimaux ainsi que les concentrations maximales obtenues dans les deux milieux.

Dans le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.8a), pour une même concentration du couple A et B (500 mM), il est observé que les processus électrochimiques sont les mêmes indépendamment du cation servant de contre-ion au thiolate, qui est l'espèce électroactive. Le cation organique n'interfère donc pas avec les transferts faradiques tel que mentionné à la

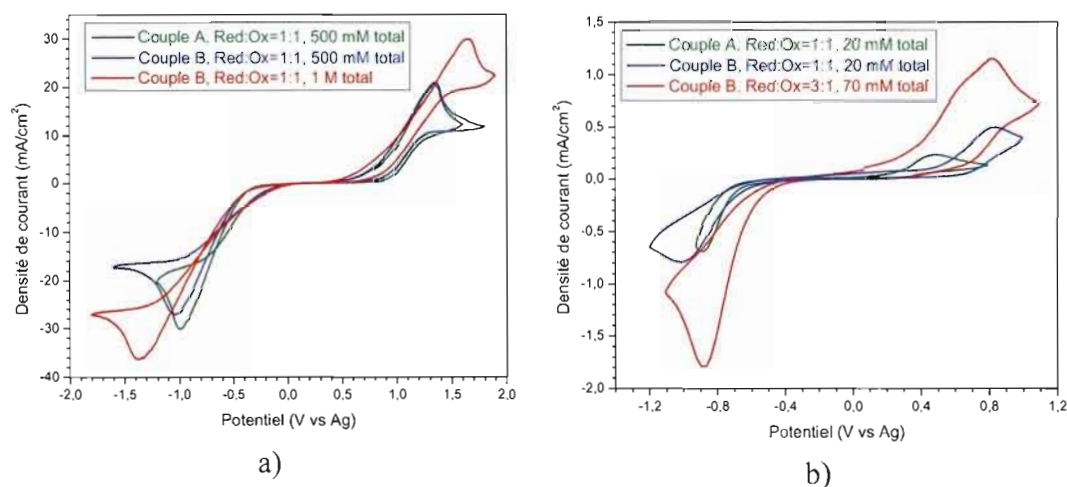


Figure 5.8 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine comparant les rapports Red:Ox optimaux et la concentration optimale des couples redox A et B : a) dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et b) dans EMITFSI. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Tableau 5.2

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.8 (rapports Red :Ox et concentrations optimaux)

Couple redox	Rapport Red :Ox	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	E ⁰ ,		J _{pa}	J _{pc}	J _{pa} / J _{pc}
	Conc. totale	(V vs Ag)	(V vs Ag)	(V)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA									
A	1 :1 500 mM	1,32	-0,99	2,31	0,17	0,31	20,0	30,5	0,66
B	1 :1 500 mM	1,32	-1,03	2,35	0,15	0,29	20,9	27,9	0,75
	1 :1 1 M	1,65	-1,37	3,02	0,14	0,28	30,7	37,1	0,83
EMITFSI									
A	1 :1 20 mM	0,49	-0,87	1,36	-0,19	-0,21	0,22	0,69	0,32
B	1 :1 20 mM	0,82	-1,01	1,83	-0,10	-0,12	0,51	0,81	0,63
	3 :1 70 mM	0,83	-0,88	1,71	-0,03	-0,05	1,16	1,79	0,65

section 5.1.1 (Figure 5.3). L'avantage d'utiliser un cation organique est de pouvoir doubler la concentration des espèces en milieu organique, atteignant une concentration à saturation de 1 M avec le couple B, pour le rapport Red :Ox optimal de 1 : 1, alors que cette concentration est limitée à 500 mM avec le couple A. Cette plus grande concentration se traduit par une augmentation des densités de courant, passant de 20,9 à 30,7 mA/cm² pour le processus anodique et passant de -27,9 à -37,1 mA/cm² pour le processus cathodique (couple B), soit une augmentation respective de 47% et 33%. L'utilisation du couple B à une concentration de 1 M accroît toutefois l'irréversibilité du système en augmentant le ΔE_p de 670 mV entre 500 mM et 1 M, dû aux phénomènes de diffusion expliqués précédemment. La

valeur de $E^{0'}$ (0,28 V vs ENH) n'est cependant pas très loin de la valeur recherchée de 0,35 V.

Dans le milieu EMITFSI, le remplacement du cation alcalin par le cation organique influence l'allure des VC's (Figure 5.8b) et modifie les paramètres électrochimiques. Les densités de courant, par exemple, sont plus grandes et le ΔE_p est plus large. Il est possible que cette différence dans les valeurs de densité de courant soit attribuable au fait que le thiolate de tétraméthylammonium est beaucoup plus soluble dans le liquide ionique que le thiolate de potassium, favorisant ainsi les réactions électrochimiques impliquées. Une diffusion différente des espèces électroactives pourrait aussi contribuer à l'allure différente des courbes, le coefficient de diffusion du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium étant légèrement plus grand que celui du sel de potassium (Tableau 4.7). Il a également été constaté que le EMITFSI servant de solvant ne provenait pas du même lot de synthèse. Afin d'assurer une réelle comparaison et une reproductibilité des résultats, le même lot de EMITFSI synthétisé doit être utilisé pour les séries d'analyses, ce qui n'a pas été le cas pour cette comparaison. Cette constatation a été réalisée au cours des comparaisons de concentration uniquement. Puisque l'échange anionique avec le Li^+TFSI^- n'est pas quantitatif lors de la synthèse (88%), il est possible qu'une quantité de sel résiduel ou d'eau soit présente dans le EMITFSI. Ces espèces solubles dans le liquide ionique pourraient modifier les propriétés du milieu.^{78, 79} La détection des ions Li^+ et TFSI^- est impossible par RMN ^1H et ^{13}C , car l'anion ne possède pas d'atome d'hydrogène et sa structure est la même que dans le EMITFSI. À noter qu'un test à l'argent (AgNO_3) n'a démontré aucun précipité d'halogénure pouvant provenir de la synthèse par échange d'anion (section 2.4.2) et que l'absorption atomique du lithium n'a pas été effectuée. Seule cette technique aurait pu indiquer la présence de lithium. Aucune autre explication satisfaisante provenant de la littérature n'a été trouvée. Dans ce milieu de sel dissocié, aux nombreux porteurs de charge, les

comportements électrochimiques semblent toujours plus particuliers que dans le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, car le processus de solubilisation des composés est très différent. Enfin, la valeur du ΔE_p plus grande pour le couple B peut s'expliquer par la conductivité plus faible du milieu électrolytique contenant le sel de tétraméthylammonium (Tableau 4.5).

Ce qui est toutefois assuré, c'est que la concentration du couple B a pu être multipliée par 3,5 en utilisant le cation organique, amenant la concentration maximale à 70 mM pour un rapport Red :Ox optimal de 3 :1, alors que celui du couple A était de 1 :1 pour une concentration maximale de 20 mM. Cette augmentation porte les densités de courant à 1,16 et -1,79 mA/cm², respectivement, pour le processus d'oxydation et de réduction, soit une augmentation correspondant à 427% et 159%. L'augmentation de la concentration a légèrement fait diminuer l'irréversibilité du système, ΔE_p passant de 1,83 à 1,71 V. Le potentiel standard apparent (E^0) est très décevant dans ce milieu, car beaucoup trop cathodique. Un moins bon recouvrement anticipé des niveaux d'énergies de l'espèce réduite du couple redox et de la bande de valence du semi-conducteur nuirait au rendement de la pile solaire (photocourant et photovoltage plus faibles). Basé sur ce critère, les solutions préparées dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA sont préférées.

L'hypothèse selon laquelle le remplacement du cation alcalin par un cation organique, tel que le tétraméthylammonium, augmenterait la solubilité de la forme réduite dans les solvants organiques employés est donc bien vérifiée. Une concentration de 1 M, telle que souhaitée, a été atteinte dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA en utilisant le couple B. De plus, le potentiel standard apparent s'approche de la valeur désirée, ce qui permettrait, en principe, d'augmenter le rendement de la pile. Le grand désappointement est l'irréversibilité du couple qui présente un ΔE_p très élevé dans ce milieu (3,02 V).

5.1.4 Étude de l'importance du groupement électroattracteur en position *para*

Les travaux de Antonello et *al.*⁴⁷, démontrant que la réduction de formes disulfures aromatiques d'un cycle aromatique à six atomes de carbone se fait à un potentiel moins négatif lorsqu'un groupement électroattracteur est positionné en *para* du cycle, a conduit à faire l'étude des formes réduites correspondantes à une électrode de platine afin de vérifier le comportement du système redox. L'hypothèse d'une meilleure réversibilité, en plus d'un E^0 plus positif en ajoutant un groupement électroattracteur, avait été soulevée par Hersant.²⁵ L'ajout de deux groupements fonctionnels, tel que le cyano (CN) ou le nitro (NO₂), remplaçant l'hydrogène (H) en *para* du benzénethiolate de potassium, modifie les propriétés électrochimiques du système redox thiolate /disulfure tel que présenté à la Figure 5.9 et au Tableau 5.3.

Ce qui est éloquent en observant les VCs de la Figure 5.9 est le décalage des vagues vers des potentiels moins négatifs, pour le processus de réduction de la forme disulfure possédant un groupement cyano ou nitro en *para*. Cet effet est proportionnel à la force électroattractrice du groupement en question. Le disulfure du 4-nitrophényle présente donc le potentiel de réduction (E_{pc}) le moins négatif, dont le pic se situe à -0,52 V vs Ag. Le disulfure du 4-cyanophényle se situe en deuxième position avec un E_{pc} de -0,85 V vs Ag, soit plus négatif que le dérivé nitro. Le disulfure nécessitant la plus grande énergie pour sa réduction est le disulfure de phényle avec un pic se situant à -1,24 V vs Ag. L'intensité de la densité de courant associée au processus de réduction est aussi plus élevée pour la forme disulfure du 4-nitrophényle et le pic présente une forme plus étroite. Le processus de réduction de la forme disulfure est favorisé lorsqu'un groupement électroattracteur, tel le cyano ou le nitro, se trouve en *para* du cycle, puisque ce groupement permet de stabiliser l'anion thiolate produit, en délocalisant la charge le long de la molécule par un effet de résonance et/ou par effet inductif. Il a été prouvé, pour ces disulfures, que

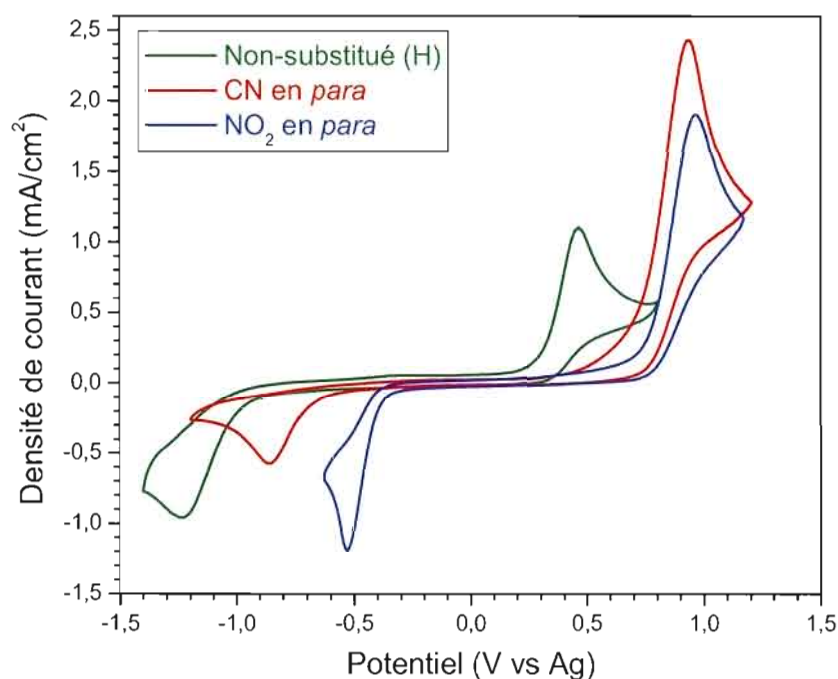


Figure 5.9 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine du benzénethiolate de potassium, du 4-cyanobenzénethiolate de potassium et du 4-nitrobenzénethiolate de potassium à une concentration de 20 mM dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Tableau 5.3

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.9 (différents substituants en *para*)

Substituant en <i>para</i>	E_{pa} (V vs Ag)	E_{pc} (V vs Ag)	ΔE_p (V)	$E^{0'}$ (V vs Ag)	$E^{0'}$ (V vs ENH)	J_{pa} (mA/cm ²)	$ J_{pc} $ (mA/cm ²)	$J_{pa}/ J_{pc} $
-----*	0,48	-1,24	1,72	-0,38	-0,24	1,09	0,98	1,11
CN	0,91	-0,85	1,76	0,03	0,17	2,43	0,59	4,12
NO ₂	0,96	-0,52	1,48	0,22	0,36	1,91	1,20	1,59

* ----- : sans substituant (H).

l'énergie de l'orbitale moléculaire antiliante diminue et se rapproche à presque égalité du niveau de celle non-liante.⁴⁷ Le transfert des électrons provenant de l'électrode est donc facilité par l'abaissement du niveau d'énergie de cette orbitale. Ceci mène à une diminution de l'énergie de réorganisation nécessaire à la formation de l'anion en affaiblissant le lien S-S.⁴⁷

Pour le processus d'oxydation, le potentiel devient plus anodique lorsque le thiolate est substitué. Puisque la charge sur la forme thiolate est stabilisée, plus d'énergie devra être fournie afin d'y enlever un électron permettant de former le radical nécessaire au couplage radicalaire menant à la formation du disulfure. L'intensité des densités de courant est aussi plus importante pour les thiolates fonctionnalisés en *para*. Ce décalage des pics vers des potentiels plus anodiques, autant en oxydation qu'en réduction, fait en sorte que le E^0 est plus positif pour les systèmes redox avec substituants électroattracteurs. Il passe d'ailleurs d'une valeur de -0,24 V vs ENH, sans substituant (H), à 0,17 V, avec un CN en *para*, à une valeur souhaitée de 0,36 V avec le NO₂. La réversibilité, caractérisée par le ΔE_p , n'est malheureusement pas améliorée avec le groupement CN avec une valeur élevée de 1,76 V, presque identique à celui sans substituant. Seul le système redox avec le NO₂ présente un ΔE_p plus petit (1,48 V), soit 280 mV inférieur à son proche homologue.

La présence d'un groupement électroattracteur améliore donc les propriétés électrochimiques du couple redox, tel que souhaité. Le couple du dérivé nitro possède des caractéristiques électrochimiques très recherchées, mais sa forte coloration en solution le rend inintéressant pour une application en pile solaire, car il absorbe une partie importante du spectre dans la région du visible (Figure 4.8a). La présence d'un groupement électroattracteur, tel que le cyano, sur les systèmes redox thiolate/disulfure de structure aromatique à six atomes de carbone, est donc nécessaire afin d'améliorer les performances électrochimiques. Ce substituant

améliore les performances par rapport au thiolate sans substituant (H), sans atteindre celle du dérivé nitro, mais présente l'avantage d'absorber moins dans le domaine spectral du visible (Figure 4.9).

5.2 Étude des électrolytes gels

Maintenant que les milieux électrolytiques liquides ont été bien caractérisés, et que les rapports et concentrations optimaux ont été déterminés, il est intéressant de préparer des électrolytes gels permettant de répondre à une meilleure tenue mécanique et d'ainsi éviter les fuites de solvants. Les électrolytes gels sont préférés aux électrolytes polymères solides, puisque dans les gels le polymère incorporé aux électrolytes liquides n'interfère pas avec le couple redox. Rappelons que la littérature décrit les électrolytes gels comme étant formés d'un électrolyte liquide emprisonné dans une matrice polymérique rigide.³⁴ Un meilleur mouillage des électrodes, permettant un contact accru avec l'électrolyte, est aussi un avantage par rapport aux électrolytes polymères solides. Afin d'avoir une bonne tenue mécanique, sans trop diminuer la conductivité du gel, une texture ni trop coulante ni trop dure est recherchée. En fait, la texture d'une éponge ou d'un gel à coiffer est celle désirée. Le polymère choisi pour fabriquer les gels est le PVDF : il présente une bonne stabilité électrochimique et sous illumination UV, en plus d'être incolore lorsque dissous dans les solvants.

La quantité de PVDF incorporée dans l'électrolyte liquide contenant le couple A, de rapport Red :Ox = 1 : 1 à une concentration totale de 250 mM, a été variée dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, dans le but de déterminer la concentration optimale à ajouter. La concentration maximale (500 mM) du couple A dans ce milieu n'a pas été utilisée, car l'ajout du polymère à dissoudre faisait craindre des problèmes de précipitation des espèces redox. Les pourcentages massiques de

polymère employés ont été de 13, 15 et 20% (m/m), calculés selon l'Équation 2.1. Il a été nécessaire de chauffer le mélange entre 40 et 50°C, sous agitation, afin d'obtenir une gélification. Une analyse des gels par voltampérométrie cyclique permet de déterminer le pourcentage offrant les meilleures caractéristiques électrochimiques, tout en assurant une excellente tenue mécanique (Figure 5.10).

Il est intéressant de constater que la Figure 5.10 dénote une augmentation des densités de courant avec l'augmentation du pourcentage de PVDF, incorporé à l'électrolyte liquide pour former les gels. En effet, même si le gel devient de plus en plus ferme avec l'augmentation du pourcentage de PVDF, les densités de courant s'amplifient. Le module de Young aurait pu être mesuré afin d'apprécier la différence de fermeté des gels par la variation du pourcentage de PVDF, si les gels se

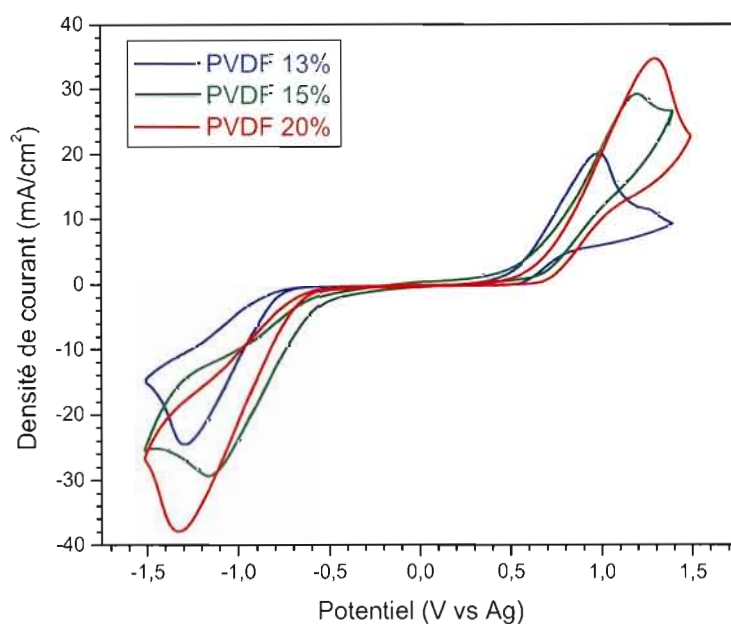


Figure 5.10 Voltampérogrammes cycliques (cycle 7) à une électrode de platine de gels contenant différents pourcentages de PVDF (13, 15 et 20%) d'une solution du couple redox A à une concentration de 250 mM du rapport Red : Ox = 1 : 1 dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

seraient présentés comme des matériaux possédant une zone de déformation élastique.⁷⁹ Cependant, même avec ce critère, l'appareillage nécessaire aux mesures n'était pas disponible au laboratoire. Avec 13% de PVDF, le gel était quelque peu mou et la tenue mécanique ne rencontrait pas tout à fait celle souhaitée; c'est aussi à ce pourcentage que les densités de courant sont les plus faibles. Ceci peut s'expliquer par le fait que le gel était plutôt coulant et comparable à un liquide très visqueux dans lequel la mobilité des espèces est affectée. Avec 15% de PVDF, le gel commence à avoir la tenue mécanique souhaitée et, considérant que les densités de courant augmentaient, un gel contenant 20% de polymère a été préparé. Ce pourcentage (20%) de PVDF a été considéré comme optimal, puisqu'il démontre les valeurs de J_{pa} et de J_{pc} plus grandes malgré un ΔE_p plus grand. De plus, le gel présente l'apparence et la texture désirée avec une tenue mécanique ferme. Toutefois, à plus de 20%, le gel devenait trop dur et figé, le rendant difficile à manipuler et même impossible à couler dans la cellule (Figure 2.6). L'augmentation des densités de courant et du ΔE_p , avec l'ajout de PVDF, sera expliquée en comparant le comportement électrochimique des électrolytes gels à ceux des liquides correspondants.

Le pourcentage de PVDF a également été optimisé dans le EMITFSI. Cela s'est effectué avec le couple redox A de rapport Red :Ox = 1 : 1 à une concentration totale de 15 mM. Comme le liquide ionique est beaucoup plus visqueux que le mélange de solvants, le pourcentage nécessaire pour obtenir la texture désirée du gel est inférieur. De plus, la solubilité du PVDF, dans ce milieu déjà très dissocié, est plus faible. Pour former les gels, il a fallu chauffer le mélange entre 70 et 80°C afin d'avoir une gélification satisfaisante. Des pourcentages de 5, 7 et 10% ont été analysés afin d'obtenir une texture semblable aux gels préparés dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. Avec un contenu de 5%, le gel est trop mou, tandis qu'avec un contenu de 10%, le PVDF ne se dissout pas totalement dans le EMITFSI et le gel conserve une texture granuleuse. Le pourcentage de 7% en

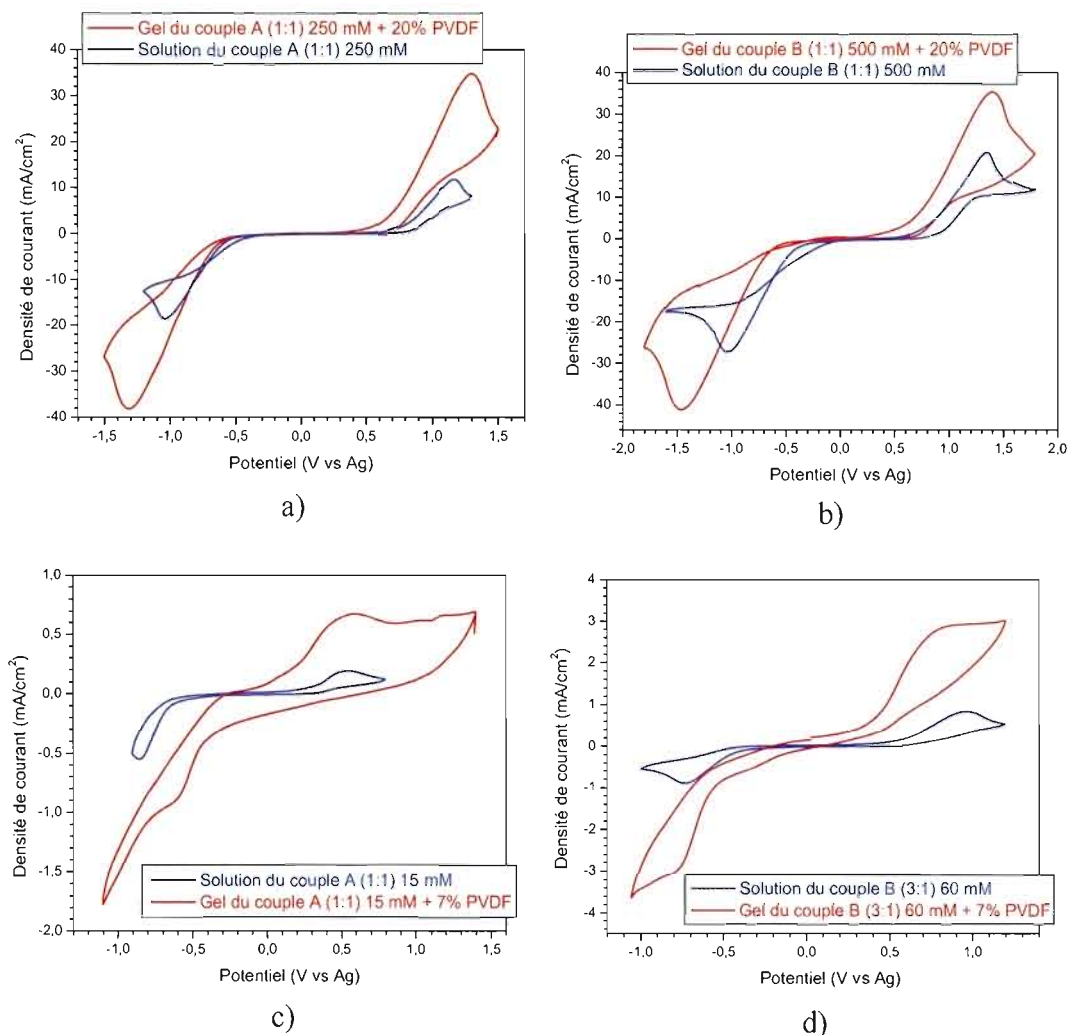


Figure 5.11 Voltampérommes cycliques (cycle 5) à une électrode de platine d'un gel électrolytique contenant 20% de PVDF : a) avec 250 mM du couple redox A et b) 500 mM du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et d'un gel électrolytique contenant 7% de PVDF : c) avec 15 mM du couple redox A et d) 60 mM du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

polymère est le maximum pouvant être dissous dans le EMITFSI, même si la texture obtenue n'est pas tout à fait celle que présentent les gels dans le DMF/DMSO: 60/40(v/v) avec 200 mM de PTBA. Le gel fabriqué dans le EMITFSI est un peu plus mou, quoiqu'une tenue mécanique satisfaisante soit obtenue. Ce pourcentage (7%) est donc celui considéré optimal.

En comparant les VC des électrolytes gels avec les milieux électrolytiques liquides correspondants, il est possible de constater l'effet de l'ajout du PVDF sur les propriétés électrochimiques, tel qu'illustré à la Figure 5.11.

Le Tableau 5.4 démontre que les gels électrolytiques présentent de plus importantes densités de courant par rapport aux électrolytes liquides correspondants. Un décalage des vagues d'oxydation et de réduction vers des potentiels,

Tableau 5.4

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.11 (gels versus liquides électrolytiques)

Couple redox	Rapport Red :Ox	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	E ⁰ ,		J _{pa}	J _{pc}	J _{pa} / J _{pc}
	Conc. totale	(V vs Ag)	(V vs Ag)	(V)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA									
A	1 :1 250 mM	1,16	-1,04	2,20	0,06	0,20	12,6	18,7	0,67
	Gel 20%	1,29	-1,32	2,61	-0,02	0,13	35,2	37,7	0,93
B	1 :1 500 mM	1,35	-1,04	2,39	0,15	0,29	21,2	27,5	0,77
	Gel 20%	1,41	-1,46	2,87	-0,03	0,12	35,7	40,9	0,87
EMITFSI									
A	1 :1 15 mM	0,51	-0,88	1,39	-0,19	-0,21	0,14	0,54	0,26
	Gel 7%	0,58	-0,61	1,19	-0,02	-0,04	0,49	0,55	0,89
B	3 :1 60 mM	0,89	-0,74	1,63	0,08	0,10	0,96	0,91	1,05
	Gel 7%	0,95	-0,78	1,73	0,09	0,11	2,10	2,21	0,95

respectivement anodique et cathodique, est aussi généralement observé pour les VC des électrolytes gels. Alors que le milieu est beaucoup plus visqueux, que la mobilité des espèces électroactives est affectée, en démontrant des coefficients de diffusion bien plus faibles (Tableaux 4.7 et 4.9), et que la conductivité des gels est inférieure (Tableau 4.8) à celle des milieux liquides correspondants, comment expliquer ces plus grandes densités de courant? En comparant avec la Figure 5.7 montrant l'allure des VC lorsque la concentration des espèces redox est augmentée dans les liquides électrolytiques, on remarque qu'un comportement similaire est observé avec les électrolytes gels. Cela suggère que la formation du gel utiliserait une partie du solvant pour solubiliser le PVDF, ce qui augmenterait le coefficient d'activité apparent des espèces redox dans ce milieu. Cette augmentation du coefficient d'activité apparent produit le même effet qu'une plus grande concentration du couple redox dans les liquides électrolytiques et expliquerait les densités de courant plus élevées ainsi que l'élargissement généralement observé du ΔE_p des gels électrolytiques. Il est toutefois impossible de quantifier la concentration apparente des espèces redox ou de connaître leur coefficient d'activité dans le milieu, ni de savoir le volume réellement utilisé pour solubiliser le PVDF.

En comparant les électrolytes gels du couple A (Figure 5.11a) et du couple B (Figure 5.11b), dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, il est observé que les densités de courant sont semblables, alors que celles des milieux liquides correspondants étaient significativement plus élevées pour la solution du couple B dû à sa concentration deux fois plus grande en solution. Les valeurs de E^0 des gels préparés dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, soit 0,13 et 0,12 V vs ENH pour les couples A et B, respectivement, sont moins positifs que ceux des milieux électrolytiques liquides correspondants, qui sont respectivement de 0,20 et 0,29 V vs ENH (Tableau 5.4).

Les densités de courant sont beaucoup plus faibles pour les gels préparés dans EMITFSI comparativement à ceux obtenus dans le mélange de solvants, car la solubilité des couples redox y est très inférieure. Le ΔE_p dans les gels de ce milieu est aussi plus petit, probablement dû à cet effet de concentration. Les gels fabriqués avec les milieux électrolytiques préparés dans EMITFSI démontrent la présence d'un courant capacitif, tel qu'observé pour les milieux électrolytiques liquides correspondants. Les électrolytes gels ne pouvant être dégazés à l'argon comme le sont les milieux électrolytiques liquides, il est possible que la présence d'eau⁸⁰ ou d'oxygène génère le dégagement d'hydrogène ou d'espèces superoxydes anioniques (O_2^-) électroactives. Cela pourrait expliquer le courant faradique présent dans la zone plus cathodique de la Figure 5.11c et d.⁸¹ La formation de gels semble favorable, de façon générale, en améliorant les performances électrochimiques, surtout en terme de densités de courant.

5.3 Comparaison de la catalyse entre l'électrode de platine et celle de carbone vitreux

La catalyse du platine (Pt), pour plusieurs réactions électrochimiques, est bien connue. Son efficacité a été mise à profit pour la réaction de dégagement d'hydrogène (électrolyse de l'eau)⁸², pour servir de matériau catalytique (nanostructuré) dans une pile à combustible⁸³ ou pour la réduction des espèces oxydées I_3^- dans une pile solaire sensibilisée par un colorant.¹⁷ La nature organique des couples redox étudiés dans ce travail amène à vérifier la catalyse des réactions électrochimiques par une électrode de carbone vitreux (GC), également bien connue de la littérature.⁴⁷ La voltampérométrie cyclique effectuée sur les milieux électrolytiques liquides optimaux, en terme de rapport Red :Ox et de concentration, dans le milieu DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et dans le EMITFSI, sert à comparer les comportements électrochimiques des couples A et B aux deux matériaux d'électrodes (Pt et GC). La Figure 5.12 compare les VCs des milieux

électrolytiques optimaux sur les deux matériaux d'électrode, tandis que les données électrochimiques tirées de la Figure 5.12 sont présentées au Tableau 5.5.

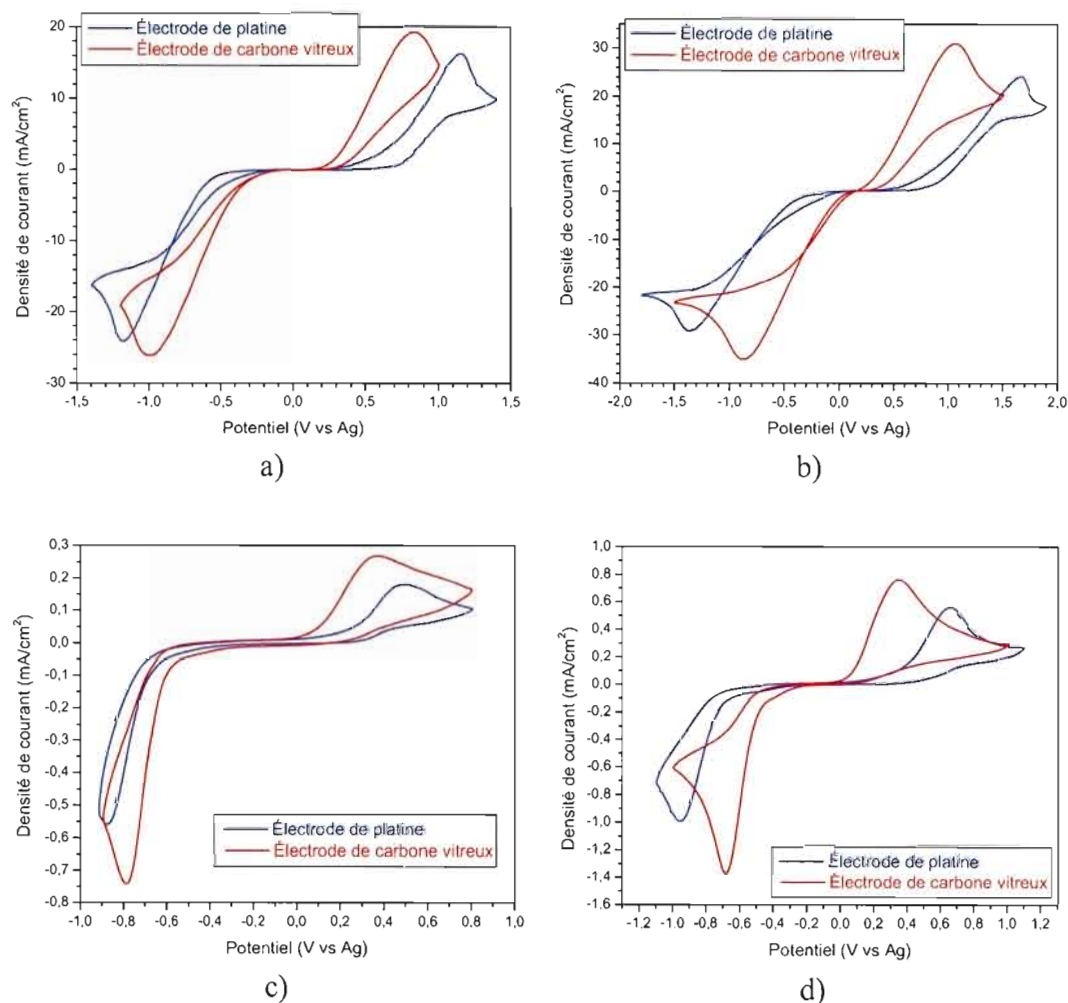


Figure 5.12 Voltampérogrammes cycliques (cycle 5) comparant les résultats obtenus à une électrode de platine et de carbone vitreux d'une solution : a) du couple redox A et b) du couple redox B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA, et c) du couple redox A et d) du couple redox B dans EMITFSI pour les rapports Red :Ox optimaux ainsi que les concentrations maximales. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Tableau 5.5

Paramètres électrochimiques tirés des voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 5.12 (comparaison de la catalyse à l'électrode de Pt et à celle de GC)

Couple redox (Red :Ox) Conc. totale	Électrode	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E^{0'}$		J_{pa}	$ J_{pc} $	$J_{pa}/ J_{pc} $
		(V vs Ag)	(V vs Ag)	(V)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA									
A (1 :1) 500 mM	Pt	1,15	-1,18	2,33	-0,02	0,13	16,3	24,2	0,67
	GC	0,83	-1,00	1,83	-0,07	0,07	19,1	26,2	0,73
B (1 :1) 1 000 mM	Pt	1,65	-1,36	3,01	0,15	0,29	23,9	29,2	0,82
	GC	1,06	-0,88	1,94	0,09	0,23	30,6	35,0	0,87
EMITFSI									
A 1 :1 20 mM	Pt	0,49	-0,88	1,37	-0,20	-0,22	0,18	0,56	0,32
	GC	0,36	-0,80	1,16	-0,22	-0,24	0,27	0,74	036
B 3 :1 70 mM	Pt	0,65	-0,96	1,61	-0,16	-0,18	0,55	1,00	0,55
	GC	0,35	-0,69	1,04	-0,17	-0,19	0,75	1,37	0,55

Tout d'abord, les VCs de la Figure 5.12 démontrent avec évidence que le GC est un meilleur catalyseur que le Pt pour les processus redox impliquant l'oxydation des thiolates et la réduction de la forme disulfure. L'analyse des VCs pour les milieux électrolytiques optimaux des deux couples redox dans les deux solvants indique que l'intensité des densités de courant, autant anodique que cathodique, sont plus élevées lorsqu'une électrode de GC est utilisée. La catalyse se fait voir surtout au niveau de l'amélioration de la réversibilité des couples (ΔE_p plus petit). Le processus d'oxydation se fait à un potentiel moins anodique alors que celui de

réduction nécessite un potentiel moins cathodique, et ce, pour tous les électrolytes liquides (Figure 5.12). Ceci se traduit par un ΔE_p significativement plus petit que celui obtenu sur l'électrode de Pt. L'irréversibilité semble même diminuée lorsque les concentrations en solution des couples redox sont plus importantes. En comparant les ΔE_p du couple A dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, une amélioration de 500 mV est obtenue en utilisant le GC comme électrode de travail plutôt que le Pt. Cette amélioration est d'un peu plus d'un volt pour le couple B, dont la concentration est le double (1 M) de celle du couple A. Toutefois, la valeur de E^0 des couples redox est légèrement moins positive en utilisant le GC.

Un comportement similaire est observé dans le milieu EMITFSI, c'est-à-dire que les densités de courant sont plus élevées sur l'électrode de carbone vitreux et l'irréversibilité est diminuée, quoique l'amélioration du ΔE_p soit moins prononcée que dans l'autre milieu, la concentration des espèces électroactives étant inférieure dans ce milieu.

La meilleure catalyse du GC pourrait s'expliquer par sa structure apparentée à celle des couples redox, basée toutes les deux sur des cycles aromatiques à six atomes de carbone. Ce matériau d'électrode est fabriqué par la carbonisation, à très haute température (1 000 à 3 000°C) et sous pression, du phénol avec des polymères de formaldéhyde ou de polyacrylonitrile.⁵⁵ Malgré son apparence compacte, vitreuse et cassante, le GC possède une structure amorphe et poreuse.⁸⁴ Une schématisation des plans de carbone formant le GC est illustrée à la Figure 5.13, qui montre aussi une image par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 5.13b).⁸⁵

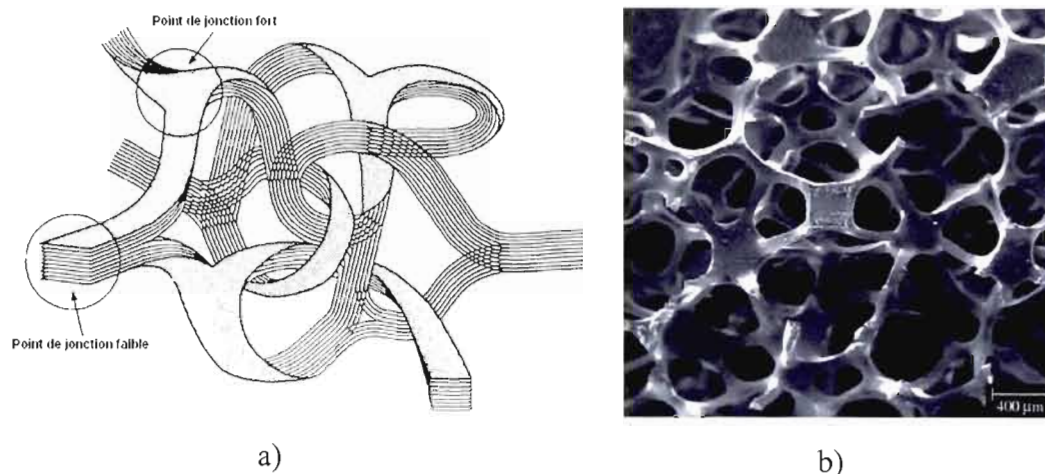


Figure 5.13 a) Représentation de la structure du carbone vitreux⁵⁵ et b) image MEB du carbone vitreux à un grossissement de 3 000 X.⁸⁵

Les VCes enregistrés avec une électrode de Pt, dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.12a et b), présentent un croisement dans la région cathodique. Ce croisement indique que la densité de courant lors du balayage au retour est supérieure à celle à l'aller. Ce phénomène survient lorsqu'il y a une modification de la surface active de l'électrode. Les couples redox possédant une fonction cyano en *para* du cycle engendreraient une adsorption sur le Pt par l'azote terminal de ce groupement fonctionnel (CN). L'adsorption du CN, même en n'étant pas libre, est connue de la littérature et peut se faire selon deux orientations, soit par le C ou par le N, avec l'axe de la liaison CN perpendiculaire à la surface plane de la macroélectrode de Pt, tel qu'illustré à la Figure 5.14.⁸⁶ L'adsorption du groupement fonctionnel par le N est moins forte que par le C, comme le démontre la différence entre les énergies de liaison répertoriées par Ample et *al.*⁸⁶ La Figure 5.14b permet de voir que la densité électronique entre le C et le Pt est plus grande que celle présente entre le N et le Pt, expliquant l'énergie de liaison plus grande dans le premier cas.⁸⁶ Néanmoins, l'adsorption de ce groupement cyano, dans le cas des

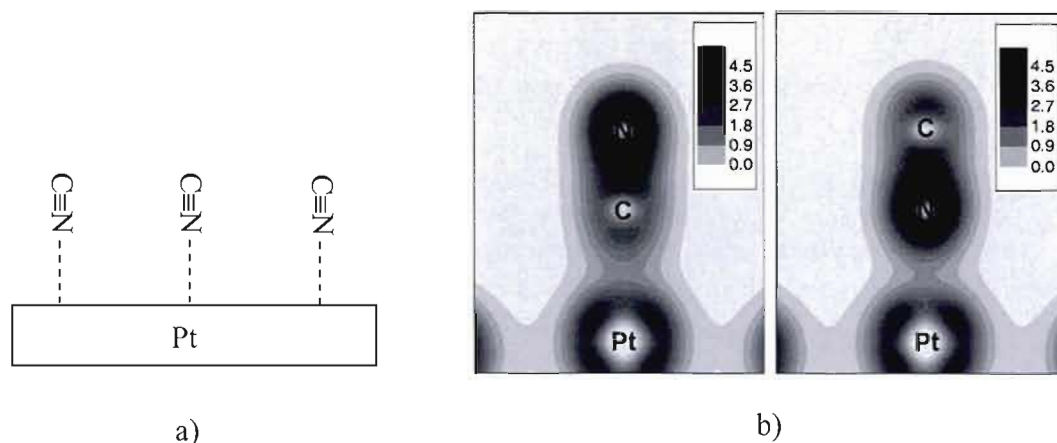


Figure 5.14 a) Représentation de l'adsorption du groupement CN sur le Pt, et b) densité électronique en électrons /Å³ des modes d'adsorption par le C et par le N du groupement CN sur le Pt.⁸⁶

couples redox étudiés, ne peut se faire que par le N puisque l'atome de carbone du CN est impliqué dans la liaison le reliant au cycle aromatique. Cette adsorption serait responsable de la modification de la surface de l'électrode de Pt. La densité de courant augmente au retour du balayage cathodique, puisqu'à l'atteinte d'un potentiel suffisamment cathodique, toutes les espèces adsorbées sont réduites, ce qui permet à celles avoisinantes en solution de parvenir en plus grande quantité à la surface de l'électrode pour effectuer le transfert de charge. Une étude avec l'électrode de Pt et celle de GC du couple redox benzénethiolate de potassium et de sa forme disulfure n'a démontré aucun croisement sur les VCs. Cette observation permet de confirmer que le groupement cyano est responsable de cette adsorption sur le Pt.

Aucun croisement n'est présent sur les VCs des électrolytes liquides préparés dans le EMITFSI. Il est probable que la faible concentration des espèces en solution dans ce milieu ne modifie pas de façon détectable la surface de l'électrode. De plus, la présence du courant capacitif créé par le EMITFSI témoigne d'une structure de double couche différente de celle dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et son mécanisme de solubilisation des espèces est très différent de celui du

mélange de solvants.²⁹ L'analyse des VC's de l'électrolyte liquide contenant le couple B dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA (Figure 5.12b), avec l'électrode de GC, dénote aussi un croisement dans la région cathodique, mais qui se produit à un potentiel moins négatif que celui sur l'électrode de Pt. La question se pose alors si un processus d'adsorption existe également entre les espèces redox et le GC. Il pourrait être envisagé que de fortes interactions entre la structure aromatique du couple redox et la structure graphitique poreuse du carbone vitreux mène également à de l'adsorption. La concentration du couple dans le mélange de solvants semble aussi avoir une influence, puisque le croisement observé sur les VC's à une électrode de GC n'est présent que si le couple est en concentration de 1 M.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusions

Ce travail visait à faire la synthèse et l'étude d'un nouveau couple redox thiolate/disulfure dérivé du 4-cyanobenzènthiol, afin de vérifier son utilisation possible dans une CPE de configuration suivante : $n\text{-CuInS}_2$ | couple redox thiolate/disulfure incorporé dans un gel | verre conducteur (ITO)-CoS. Pour ce faire, une méthode a été développée pour synthétiser deux nouvelles formes thiolates inconnues de la littérature, soit le 4-cyanobenzènthiolate de potassium et celui de tétraméthylammonium, représentant la forme réduite, par réaction acido-basique du précurseur 4-cyanobenzènthiol avec, respectivement, le K_2CO_3 et NMe_4OH dans le méthanol. La synthèse du disulfure de 4-cyanophényle, représentant la forme oxydée, a été effectuée selon le protocole de Krishnamurthy et Aimino.⁴⁷ Les analyses par RMN ^1H et ^{13}C ont permis de confirmer la structure et la pureté des produits synthétisés. Les spectres IRTF ont indiqué les groupements fonctionnels (C-H aromatique, C=C aromatique et $\text{C}\equiv\text{N}$) et la spectrométrie de masse a pu confirmer leur masse molaire. Chacune des formes réduites (thiolate) a été mélangée avec la forme oxydée (disulfure) pour former les couples redox A et B suivants :

- i. Couple A : 4-cyanobenzènthiolate de potassium et le disulfure de 4-cyanophényle;

- ii. Couple B : 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium et le disulfure de 4-cyanophényle.

Les propriétés électrochimiques, électriques, rhéologiques et optiques de ces couples ont été étudiées dans deux milieux, soit le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA et le liquide ionique EMITFSI. La voltampérométrie cyclique a permis de prouver l'existence du couple redox thiolate/disulfure par les processus d'oxydo-réduction. Pour le bon fonctionnement de la pile solaire, les espèces réduites et oxydées doivent être présentes dans l'électrolyte. En tenant compte des différents paramètres électrochimiques, dont les densités de courant anodique et cathodique (J_{pa} et J_{pc}), les potentiels de pics anodique et cathodique (E_{pa} et E_{pc}), le potentiel standard apparent ($E^{0'}$) et le ΔE_p , les rapports Red :Ox et la concentration totales optimaux des couples redox A et B ont pu être déterminés dans les milieux électrolytiques comme étant :

- i. Dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) contenant 200 mM de PTBA : rapport Red :Ox =1 :1, 500 mM total (couple A), et rapport Red :Ox =1 :1, 1 M total (couple B);
- ii. Dans EMITFSI : rapport Red :Ox =1 :1, 20 mM total (couple A), et rapport Red :Ox =3 :1, 70 mM total (couple B).

Le rapport Red :Ox de 1 :1 est majoritairement celui qui a été considéré optimal dû à la contribution plus importante de la densité de courant cathodique, car la réduction de la forme disulfure est favorisée par la présence du groupement électroattracteur CN. Les meilleures performances électrochimiques du rapport 3 :1 pour le couple B dans EMITFSI seraient attribuables à la plus grande conductivité du milieu électrolytique associée à sa plus faible viscosité.

Le remplacement du cation alcalin de potassium, comme contre-ion au thiolate, par un cation organique, tel le tétraméthylammonium, a permis d'augmenter la concentration du couple dans les deux milieux, soit de la doubler dans le mélange de solvants et de la multiplier par 3,5 dans le liquide ionique, permettant ainsi d'avoir des densités de courant plus importantes et d'atteindre une conductivité ionique du milieu électrolytique d'environ 10 mS/cm à 25°C. L'ajout d'un groupement CN en *para* de la structure du benzénethiolate, augmentant la stabilisation de la charge négative sur le thiolate par effet inductif et de résonance, a permis d'augmenter le potentiel standard apparent de 41 mV, en plus d'au moins doubler la densité de courant anodique par rapport au benzénethiolate de potassium. Les analyses par voltampérométrie cyclique, ont démontré que le système thiolate/disulfure étudié était irréversible et que le potentiel standard apparent n'était pas suffisamment positif, ce qui rend ce couple moins intéressant pour une application dans une CPE utilisant un semi-conducteur de type *n*. La catalyse est toutefois meilleure sur une électrode de carbone vitreux (J_{pa} et J_{pc} plus grands, ΔE_p plus petit) comparativement au platine.

Les valeurs de conductivité et de viscosité des milieux électrolytiques sont principalement affectées par la concentration des espèces en solution et par la température, plutôt que par la nature du cation et le rapport Red :Ox. L'ajout des thiolates au mélange de solvants contribue à améliorer la conductivité du milieu (~6 mS/cm), en augmentant le nombre de porteurs de charge. Le liquide ionique étant déjà un milieu très dissocié (plus conducteur) et beaucoup plus visqueux, celui-ci est peu affecté par l'ajout d'espèces électroactives chargées. L'ajout du disulfure seul (molécule neutre volumineuse) à une concentration de 15 mM amène même une diminution de la conductivité du milieu électrolytique entre 35°C et 55°C due à une viscosité accrue. La viscosité des milieux dans EMITFSI diminue rapidement avec l'augmentation de la température, même si celle-ci demeure toujours supérieure aux milieux électrolytiques préparés dans le mélange de solvants.

Pour le mécanisme de conduction, les énergies d'activation (E_a) et la constante σ_0 , reliées au comportement d'Arrhénius, sont plus élevées dans le EMITFSI que dans le mélange de solvants, dû respectivement à la viscosité et au nombre de porteurs de charge plus grands. Pour le comportement VTF, reconnu seulement pour le milieu EMITFSI, la pseudo-énergie d'activation (E'_a) passe par un minimum pour le milieu électrolytique contenant le couple A, relié à sa plus faible viscosité, et la plus petite valeur de la constante A pour le milieu électrolytique contenant le couple B pourrait être expliquée par une plus faible dissociation du sel de tétraméthylammonium dans le liquide ionique, diminuant le nombre de porteurs de charge effectifs.

Le coefficient de diffusion du 4-cyanobenzèthiolate de tétraméthylammonium ($3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), dans le DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, est plus faible que celui de potassium ($9,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Le thiolate étant probablement ralenti par la grande taille du cation organique comme en ont témoigné les valeurs de conductivité et les VCs. Le coefficient de diffusion de la forme disulfure du 4-cyanophényle se situe entre les valeurs des deux thiolates. Les valeurs des coefficients des espèces électroactives obtenues pour les milieux électrolytiques préparés dans EMITFSI sont inférieures à celles des milieux préparés dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA, en accord avec les mesures de viscosité.

Des gels électrolytiques ont été préparés en incorporant une quantité optimisée de PVDF, soit 20% pour les milieux dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA et 7% pour ceux dans le EMITFSI, aux solutions électrolytiques jugées optimales. Les voltampérogrammes des gels dénotent une plus grande densité de courant que les milieux liquides correspondants. Le PVDF se solubilisant dans les solvants utilisés, augmenterait le coefficient d'activité apparent des espèces

électroactives présentes. Il est reconnu que le PVDF n'interagit pas chimiquement avec le couple redox et que la matrice polymérique formée n'agit qu'en tant que cage dans laquelle le milieu liquide évolue.³³ Néanmoins, l'augmentation de la viscosité des gels électrolytiques a démontré une diminution de la conductivité et des coefficients de diffusion des espèces électroactives par rapport aux milieux liquides correspondants.

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont permis de déterminer le domaine d'absorbance des milieux électrolytiques optimaux en terme de rapport molaire et de concentration. Le remplacement du groupement nitro par un cyano, en position *para* d'un cycle aromatique à six atomes de carbone, a considérablement diminué le domaine d'absorbance dans le visible en faisant passer la coloration des solutions d'un rouge très foncé et opaque à un jaune translucide. Le coefficient d'absorptivité molaire de la forme disulfure du 4-cyanophényle en solution dans DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA est de $275 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 348 nm. Celui du 4-cyanobenzénethiolate de potassium et du 4-cyanobenzénethiolate de tétraméthylammonium est respectivement de 18 327 et $64\,532 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 364 nm. Le 4-nitrobenzénethiolate de potassium possède, quant à lui, un coefficient d'absorptivité molaire de $121\,348 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 348 nm et de $37\,765 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 442 nm.

6.2 Perspectives

Plusieurs analyses sur les milieux électrolytiques liquides et gels contenant le couple thiolate/disulfure dérivé du 4-cyanobenzénethiol furent effectuées et celles-ci ouvrent la voie vers d'autres éléments à étudier.

Afin de mieux comprendre la cinétique de réaction de l'oxydation des thiolates et de la réduction du disulfure, les coefficients de transfert et la constante hétérogène de transfert pourraient être calculés à partir des mesures faites par voltampérométrie cyclique.⁸⁷ Une étude mécanistique, effectuée par la chronoampérométrie à double saut de potentiel couplée à la voltampérométrie cyclique, permettrait de confirmer les processus chimiques et électrochimiques par lesquels s'effectue la réaction de réduction de la forme disulfure⁴⁷ et d'étudier celle d'oxydation de la forme thiolate.

Puisque le remplacement du cation alcalin, par un cation de nature organique tel que le tétraméthylammonium sur l'anion thiolate, a permis d'augmenter substantiellement la solubilité des espèces dans les solvants non-aqueux utilisés, il serait intéressant de développer des méthodes de synthèse et d'étudier les propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques et rhéologiques d'autres cations organiques, servant de contre-ion au thiolate, tels que le tétrabutylammonium ou un volumineux cation comme le 1-éthyl-3-méthylimidazolium dans le but d'accroître encore la solubilité des espèces (J_{pa} et J_{pc} plus grands), en particulier dans le EMITFSI. Toutefois, il est possible que ces volumineux cations affectent à la baisse les coefficients de diffusion ainsi que la conductivité des milieux électrolytiques.

Puisque la réversibilité du couple étudié étant médiocre et le potentiel standard apparent pas suffisamment positif, dû possiblement au cycle à six atomes de carbone trop volumineux, il serait intéressant de comparer les résultats électrochimiques avec un couple dérivé d'un cycle à 5 membres tel que le 5-cyano-2-mercapto-1,3,4-thiadiazolate de potassium et sa forme disulfure dont les structures sont présentées à la Figure 6.1. Ces espèces ne sont pas encore connues de la littérature et nécessitent l'élaboration d'une méthode de synthèse ainsi qu'une caractérisation complète.

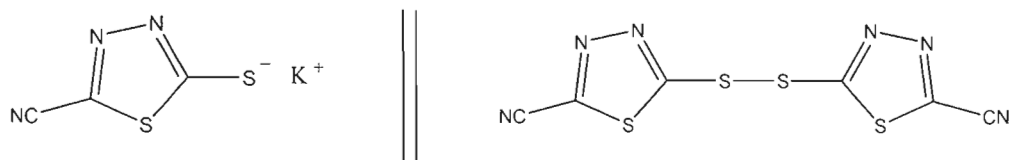


Figure 6.1 Structure moléculaire du 5-cyano-2-mercapto-1,3,4-thiadiazolate de potassium et de sa forme disulfure.

Pour terminer, il serait instructif de vérifier l'efficacité de conversion d'énergie d'une CPE fabriquée à partir des différentes composantes développées au laboratoire incluant comme milieu électrolytique, le gel redox du couple B dissous dans EMITFSI (stable thermiquement et pression de vapeur négligeable) et dans le mélange de solvants DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA. La CPE aurait la configuration suivante : $n\text{-CuInS}_2$ (film mince) | électrolyte gel contenant le couple redox B thiolate/disulfure dissous dans EMITFSI ou DMF/DMSO: 60/40 (v/v) avec 200 mM de PTBA auquel est incorporé du PVDF | verre conducteur (ITO)-CoS. Auparavant, il serait utile d'étudier la catalyse de la réduction des espèces disulfures sur le CoS pour s'assurer qu'elle est améliorée par rapport à celle du Pt et même du GC, comme il a été démontré pour d'autres couples redox thiolate/disulfure.²⁵ Les couples redox A et B pourraient aussi être envoyés au laboratoire du professeur Grätzel en Suisse, qui a développé la pile solaire sensibilisée par un colorant, afin de vérifier le remplacement du couple I^-/I_3^- , qui cause problème, comme médiateur dans ce type de pile. Le couple formé du 5-mercapto-1-méthyltétrazolate de tétraméthylammonium et son disulfure a déjà démontré des résultats fort intéressants.⁸⁸

BIBLIOGRAPHIE

1. Holdren, J. P., *Science*, **319**, 424 (2008).
2. Ngô, C. 2002. *L'énergie*. Collection Universcience, Paris : Éditions Dunod, 150 p.
3. Cacchione, R., Hydro-Québec, *rapport annuel* (2006).
4. Lucotte, M., R. Schetagne, N. Thérien et A. Tremblay. 1999. *Mercury in the Biogeochemical Cycle : Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs of Northern Québec (Canada)*. New York: Édition Springer, 334 p.
5. Ministère de l'Énergie et de l'Infrastructure de l'Ontario. 2007. Renseignement sur le plan énergétique de l'Ontario. Toronto. Consultation le 17 décembre 2009, mise à jour le 24 novembre 2009, URL de cette page : <http://www.mei.gov.on.ca.wsd6.korax.net/francais/energie/electricite/index.cfm?page=nuclear-electricity-supply>.
6. Marsan, B., *La Maîtrise de l'énergie*, **23** (3), 27 (2008).
7. Commission de l'énergie de la Californie. 2009. Integrated Energy Policy Report, September 2009. Consultation le 24 octobre 2009, URL de cette page : <http://www.energy.ca.gov/2009publications/CEC-100-2009-003/CEC-100-2009-003-CTD.PDF>.
8. Orgeret, M., *Les Piles Solaires : le Composant et ses Applications*, Masson, Paris, 8 (1985).
9. Clean-Energy Trends 2009, rapport, Clean Edge (2009). Consultation le 14 juin 2009, URL de cette page : <http://www.cleandedge.com/reports/pdf/Trends2009.pdf>.
10. Pearson, G. L. et C. S. Fuller. *The Bell Solar Battery*, 32, (1954).
11. Baumann, A., Y. Bhargava, Z. X. Liu, G. Nemet et J. Wilcox, *Photovoltaic Technology Review*, MSE/C226, Berkeley (2004).
12. Miles, R.W., G. Zoppi et I. Forbes, *Materials today*, **10** (11), 20 (2007).

-
13. Nordic Council of Ministers, Cadmium Review, January 2003. Consultation le 14 juin 2009, URL de cette page : http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_cadmium.pdf.
 14. Park, S. H., A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee et A. J. Heeger, *Nature Photonics*, **3**, 297 (2009).
 15. Hou, J., H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu et G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15586 (2009).
 16. Liang, Y., Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray et L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, 1 (2010).
 17. Grätzel, M., *Nature*, **414**, 338 (2001).
 18. Juan Bisquert, Pile solaire sensibilisée par un colorant. Consultation le 14 juin 2009, URL de cette page : http://www.elp.uji.es/juan_home/research/solar_cells.htm.
 19. Wang, Q., Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, et M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7084 (2008).
 20. Gerischer, H. et J. Gobrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 327 (1976).
 21. Licht, S., R. Tenne, J. Flaisher et J. Manassen, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 52 (1986).
 22. Van Schalkwijk, W. A. et B. Scrosati. 2002. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic, Université de Washington, Seattle : Plenum Publishers, 513 p.
 23. Correia Ledo, D. 2006. «Nouveaux milieux électrolytiques à base de thiourées cycliques ainsi que leurs disulfures pour application en cellule photovoltaïque électrochimique». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 175 p.
 24. Renard, I., H. Li et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, **48**, 831 (2003).
 25. Hersant, G. «Développement de nouveaux milieux électrolytiques non-aqueux, conducteurs et quasi-transparents pour une application en pile solaire». Thèse de doctorat en préparation, Université Concordia, Montréal.

-
26. Hurley, F. H. et T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
27. Kuang, D., S. Ito, S. M. Zakeeruddin, et M. Grätzel, *American Chemical Society*, **1**, 213 (2007).
28. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram et M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35** (5), 1168 (1996).
29. Galinsky, M., A. Lewandowski et I. Stepniak, *Electrochim. Acta, Critical review*, **51**, 5567 (2006).
30. Armand, M. B., J.-M. Chabagno et M. J. Duclot dans : P. Vashishta, J. N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.), *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier North-Hollande, New York, 1979, p. 131.
31. Salamone, J. C. 1996. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol 1 (A-B), CRC Press, Inc. Technology & Engineering, 9600 p.
32. Philias, J. M., et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, **44**, 2915 (1999).
33. Bohnke, O., C. Rousselot, P. A. Gillet et C. Trouche, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1862 (1992).
34. Cazzanelli, E., G. Mariotto, G. B. Appetecchi, F. Croce et B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**, 2379 (1995).
35. Lee, Y.-L., Y.-J. Shen et Y.-M. Yang, *Nanotechnology*, **19**, 45201 (2008).
36. Suryanarayanan, V., K.-M. Lee, W.-H. Ho, H.-C. Chen, et K.-C. Ho, *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **91**, 1467 (2007).
37. Renard, I. 1997. «Étude d'un électrolyte de gel devant être employé dans une cellule photovoltaïque». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 107 p.
38. O'Regan, B. et M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
39. Grätzel, M., *Coord. Chem. Rev.*, **111**, 167 (1991).

-
40. Essiembre, S. 2006. «Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour une application dans une cellule photovoltaïque électrochimique». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 223 p.
41. Hébert, M. 2007. «Étude de nouveaux mélanges électrolytiques à base d'ylures de phosphore ou de phosphines avec leurs sels de phosphonium pour une application en pile solaire». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 162 p.
42. Hammami, A. et B. Marsan, *Redox Couples, Compositions and Uses Thereof*, demande de brevet international: WO 2006/063441 (date de publication: 22 juin 2006); entrée en phase nationale: Canada (CA 2,588,575: 23 mai 2007); Europe (EP20050820779 : 11 juillet 2007); Japon (JP 2007-545793: 13 juin 2007); USA (US : 14 novembre 2008); Chine (CN101090952 : 13 juin 2007).
43. Hammami, A., B. Marsan, M. Armand et G. Hersant, *Redox Couples, Compositions and Uses Thereof*, demande de brevet international: WO 2007/109907 A1 (date de publication: 4 octobre 2007); entrée en phase nationale: Canada (CA 2,541,232 : 17 septembre 2008); Europe (EP20070719451 : 28 octobre 2008); Japon (JP : 25 septembre 2008); USA (US : 14 novembre 2008).
44. Hammami, A., B. Marsan, F. Courtel et M. Morin. *Processes for Preparing Chalcopyrite-Type Compound and Other Inorganic Compounds*. Brevet formel PCT/CA2006/000738 déposé le 8 mai 2006.
45. Marsan, B. et B. Bourguignon. *Electrode Having a CoS Layer Thereon, Process or Preparation and Uses Thereof*. CA 2,544,073: brevet canadien octroyé le 17 juillet 2007; US 2005/0089681: brevet américain octroyé le 22 juillet 2009; WO 2005/040458: demande internationale publiée le 6 mai 2005; EP 1680531: demande de brevet européen publiée le 19 juillet 2006.
46. Anghel, A., M. 2009. «Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique». Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 150 p.
47. Antonello, S., K. Daasbjerg, H. Jensen, F. Taddei et F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14905 (2003).
48. Chandra, A. K., P.-C. Nam et M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9182 (2003).
49. Krishnamurthy, S. et D. Aimino, *J. Org. Chem.*, **54**, 4458 (1989).

-
50. DeCollo, T. V. et W. J. Lees, *J. Org. chem.*, **66**, 4244 (2001).
51. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS), Japon. Consultation le 15 août 2009, URL de cette page : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
52. Lucas, P., N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Bélanger et L. Breau, *Synthesis*, **9**, 1253 (2000).
53. Princeton Applied Research : *A Review of Techniques for Electrochemical Analysis*. Consultation le 28 juillet 2009, URL de cette page : [http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/App%20Note%20E-4 %20-%20Electrochemical%20Analysis%20Techniques1.pdf](http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/App%20Note%20E-4%20-%20Electrochemical%20Analysis%20Techniques1.pdf).
54. Kissinger, P. T. et W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **60** (9), 702 (1983).
55. Brett, C. M. A. et A. M. O. Brett. 1993. *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*. New York : Oxford University Press Inc., 427 p.
56. Bard, A. J. et L. R. Faulkner. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2^e édition, Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 833 p.
57. Daasbjerg, K., S. U. Pedersen et H. Lund. 1999. *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. Édité par Z. B. Alfassi, Chincester : John Wiley & Sons, Inc., 574 p.
58. Yamagata, M., N. Tachikawa, Y. Katayama et T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
59. Ayme-Perrot, D. 2008. *Cours CHI-7461 Énergie électrochimique : La spectroscopie d'impédance complexe*, Université du Québec à Montréal, 26 p.
60. Princeton Applied Research : *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Application note AC-1, 13 p. Consultation le 28 novembre 2009, URL de cette page : <http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/078.pdf>.
61. Vennard, J. K. et R. L. Street. 1982. *Elementary Fluid Mechanics*. 6^e édition, New York : John Wiley & Sons, Inc., 685 p.
62. Marsan, B. 2005. *Cours CHI-2423 Électrochimie*, Université du Québec à Montréal, 209 p.

-
63. Hu, Y.-F. et H. Lee, *Electrochim. Acta*, **48**, 1789 (2003).
64. Skoog, D. A., D. M. West et J. F. Holler. 1997. *Chimie analytique*. Traduit de l'anglais et révision scientifique par C. Buess-Herman, J. Dauchot-Weymers et F. Dumont. Bruxelles. Paris : De Boeck Université, 870 p.
65. Newman, M. S. et H. A. Karnes, *J. Org. Chem.*, **31**, 3980 (1966).
66. Kwart, H. et E. R. Evans, *J. Org. Chem.*, **31**, 410 (1966).
67. Moseley, J. D., R. F. Sankey, O. N. Tang et J. Gilday, *Tetrahedron*, **62** (19), 4685 (2006).
68. Silverstein, R. 2005. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. 7^e édition, New York : John Wiley & Sons, Inc., 502 p.
69. Peter, K., C. Vollhardt et N. E. Shore. 2003. *Traité de chimie organique*. Traduit de la 4^e édition américaine par Paul Depovere, 4^e édition, New York : De Boeck Université, 1296 p.
70. Singh, M., A. Kumar, S. Easo et B. B. Prasad, *Can. J. Chem.*, **75**, 414 (1997).
71. Stolwijk, N. A. et S. Obeidi, *Electrochim. Acta*, **54**, 1645 (2009).
72. Rousseac, F et A. Rousseac. 1995. *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*. 2^e édition, Paris : Masson, 298 p.
73. Machado, C. et V. G. Machado, *J. Chem. Ed.*, **78** (5), 649 (2001).
74. Reichardt, C. 1988. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2^e édition, Weinheim : VHC, 560 p.
75. Spectroscopie optique avancée. La spectroscopie électronique (chapitre 3). Consultation le 5 novembre 2009, URL de cette page : <http://www.unige.ch/sciences/chifi/Vauthey/courses/Chapitre3.pdf>.
76. Shi, J., M. Malservisi et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, **40** (13), 2425 (1995).
77. Mirceski, V. et Z. Tomovski, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 2794 (2009).
78. Garcia, B., S. Lavallée, G. Perron, C. Michot et M. Armand, *Electrochim. Acta*, **40**, 4533 (2004).

-
79. Shigley, J. E. et C. R. Mischke. 1989. *Mechanical Engineering Design*. 5^e édition, New York : McGraw-Hill, Inc., 779 p.
80. Widegren, J. A., E. M. Saurer, K. N. Marsh et J. W. Magee, *J. Chem. Thermodynamics*, **37**, 569 (2005).
81. Katayama, Y., H. Onodera, M. Yamataga et T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (1), A59 (2004).
82. Zhang, T. et A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8644 (2007).
83. Borup, R., J. Meyers, B. Pivovar Y. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima et N. Iwashita, *Chemical Reviews*, **107**, 3904 (2007).
84. Jenkins, G. M. et K. Kawamura, *Nature*, **231**, 175 (1971).
85. Gonçalves, E. S., M. C. Rezende, M. F. K. Takahashi et N. G. Ferreira, *Materials Research*, **9** (2), 147 (2006).
86. Ample, F., A. Clotet et J. Ricart, *Surface Science*, **558**, 111 (2004).
87. Yoshimori, A. et T. Kakitani, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3694 (1989).
88. Wang, M., N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *Nature Chemistry*, DOI : 10.1038/NCHEM.610 (2010).